This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

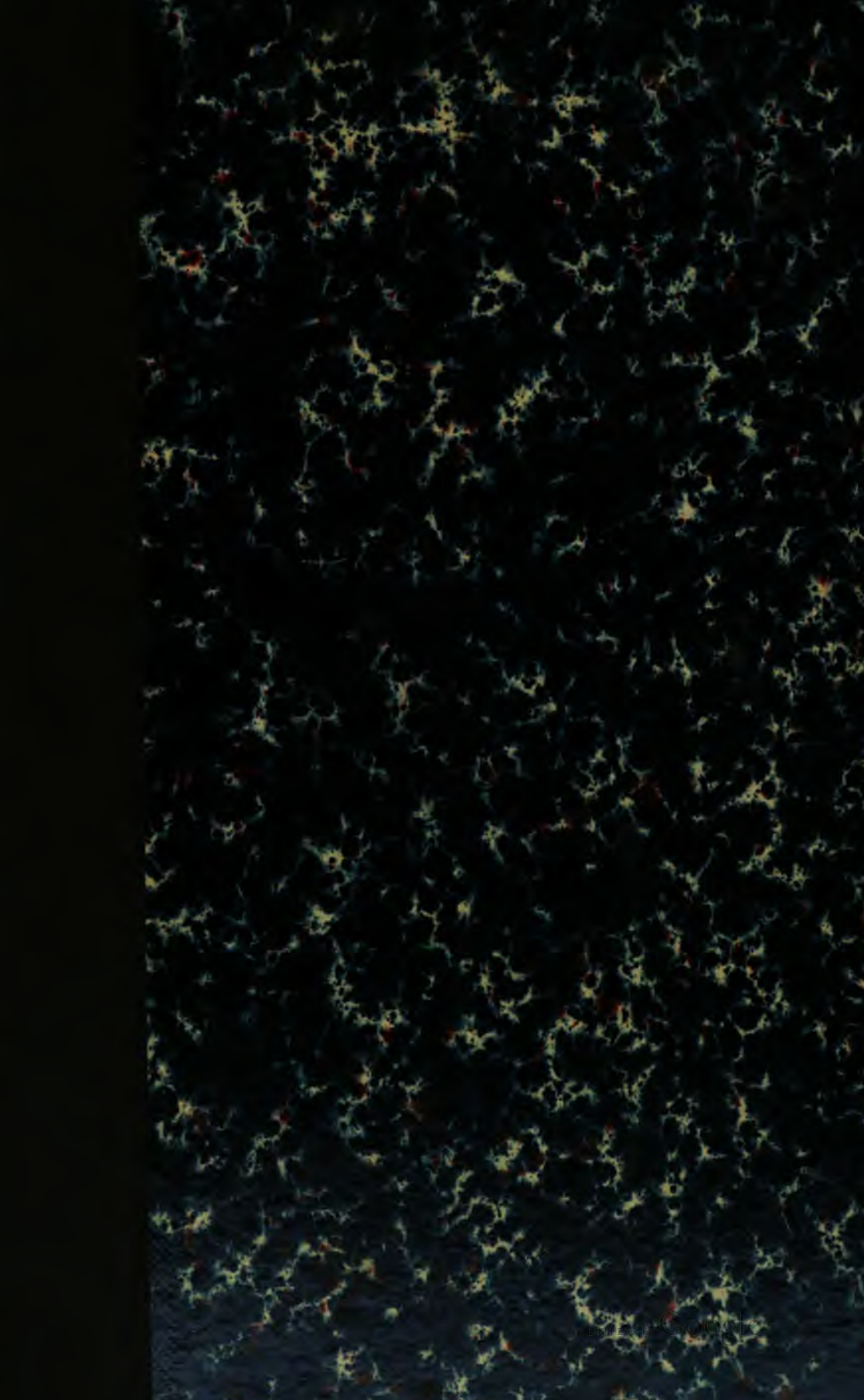
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



AKA
0427
.C

HARVARD UNIVERSITY.

LIBRARY

OF THE

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY.

132

Exchange.

August 14, 1894

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

HUNDERTFÜNFTER BAND.

WIEN, 1896.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CV. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1896. — HEFT I BIS X.

(MIT 2 TAFELN UND 2 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1896.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

Digitized by Google

1897

INHALT.

Seite

I. Sitzung vom 9. Jänner 1896: Übersicht 3
II. Sitzung vom 16. Jänner 1896: Übersicht 5
III. Sitzung vom 23. Jänner 1896: Übersicht 6
IV. Sitzung vom 6. Februar 1896: Übersicht 63
V. Sitzung vom 13. Februar 1896: Übersicht 75
VI. Sitzung vom 20. Februar 1896: Übersicht 100
VII. Sitzung vom 5. März 1896: Übersicht 103
VIII. Sitzung vom 12. März 1896: Übersicht 128
IX. Sitzung vom 19. März 1896: Übersicht 129
X. Sitzung vom 16. April 1896: Übersicht 185
XI. Sitzung vom 23. April 1896: Übersicht 261
XII. Sitzung vom 7. Mai 1896: Übersicht 265
XIII. Sitzung vom 15. Mai 1896: Übersicht 276
XIV. Sitzung vom 21. Mai 1896: Übersicht 277
XV. Sitzung vom 11. Juni 1896: Übersicht 315
XVI. Sitzung vom 18. Juni 1896: Übersicht 340
XVII. Sitzung vom 2. Juli 1896: Übersicht 345
XVIII. Sitzung vom 9. Juli 1896: Übersicht 347
XIX. Sitzung vom 8. October 1896: Übersicht 625
XX. Sitzung vom 15. October 1896: Übersicht 628
XXI. Sitzung vom 22. October 1896: Übersicht 664
XXII. Sitzung vom 5. November 1896: Übersicht 693
XXIII. Sitzung vom 12. November 1896: Übersicht 695
XXIV. Sitzung vom 19. November 1896: Übersicht 696
XXV. Sitzung vom 3. December 1896: Übersicht 699
XXVI. Sitzung vom 10. December 1896: Übersicht 701
XXVII. Sitzung vom 17. December 1896: Übersicht 702

Altschul E., Löslichkeitsbestimmungen von Salzen der Capronsäure und Önanthylsäure. (Mit 1 Tafel) 553
Bamberger M., Über den Nachweis von Argon in dem Gase einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien. (Mit 1 Tafel und 1 Textfigur) 590
Baczewski M., Zur Kenntniss der Arachinsäure 514

Digitized by Google

Seite

Blau F., Über die Einwirkung von Brom auf chlorwasserstoffsaure Salze und ein Verfahren zur Bestimmung der beiden Halogene neben einander 533
Brauchbar M., Über die Einwirkung von wässeriger Kalilauge und gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd . . . 629
Braun L., Über die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Malon- und Cyanessig-Säure 164
Brunner K., Eine Indoliumbase und ihr Indolinon 215
— Über Indolinone. (I. Abhandlung) 465
Cohn P., Über *o*-Benzoylphenol 53
— Über Chinolin-Oxychinoline 659
— und *Fleissner F.*, Über die Trennung des Palladiums von Platin 336
Franke A., Über das aus dem Isobutyraldehyd entstehende Glykol und dessen Derivate 36
— Über die Einwirkung von alkoholischem Natron auf Isobutyraldehyd 666
Freund M., Zur Kenntniss der Wirkung des Aluminiumchlorids . 381
Goldschmiedt G. und *Kirpal A.*, Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure 477
— und *Knöpfer G.*, Über Allentricarbonsäureäthylester. (Mit 1 Textfigur) 492
Gregor G., Zur Constitution der Monoäthyl-β-Resorcylsäure . . . 187
Heilpern J., Über das sogenannte Carbothiacetonin 191
Herzig J., Über eine Isomerie beim Acetylaurin 130
— und *Meyer H.*, Studien über die Phtaleïne. (I. Abhandlung) 407
— Studien über Quercetin und seine Derivate. (XII. Abhandlung) 440
Hirsch F., Über den Chininsäureester und dessen Überführung in *p*-Oxykynurin 297
Jeiteles B., Notiz über das Verhalten von phenylsalicylsaurem Calcium bei der trockenen Destillation 16
— Über die Destillation von *o*-Kresol mit Bleioxyd 28
— Über β-Benzoylpicolinsäure und β-Phenylpyridylketon . 501
Jolles A., Über eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bluteisens zu klinischen Zwecken 671
Just A., Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Formaldehyd und Isobutyraldehyd 19
Kohn L., Über die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Isovaleraldehyd 77
Kulisch V., Zur Kenntniss des Lophins und der Glyoxaline . . . 267
Lachowicz Br., Über die Condensation des Benzaldehyds mit Acetessigester mittelst aromatischer Amine 318
Lieben Ad., Über die durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aldehyde entstehenden zweiwerthigen Alkohole . . . 8

Digitized by Google

Seite

Mauthner J. und *Suida W.*, Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. (IV. Abhandlung) 565
Meyer H., Über Anemonin (I. Mittheilung) 244
Micko K., Über das α-Acetacetylpyridyl 420
Moldauer D., Über zwei isomere Nitrosophloroglucindiäthyläther . 448
Murmann E., Über die quantitative Analyse des Werkkupfers . . 703
Reich A., Synthetische Versuche in der Terpentinreihe 105
Schrötter H., Beiträge zur Kenntniss der Albumosen (III. Mittheilung) 138
Segalle R., Über einige Halogensubstitutionsproducte des Resacetophenons und seines Diäthyläthers 279
Skraup Zd. H., Über die Cincholoiponsäure 351
Steyrer A. und *Seng W.*, Studien über den Desoxaläther 599
Wegscheider R., Über das Verhalten der Opiansäure und ihrer Ester gegen einige Aldehydreactionen 65
— Über das Phenylhydrazon und Oxim des Protocatechualdehyds 207
Weidel H. und *Roithner E.*, Über den Abbau einiger Säureamide 145
— Über das γ-Acetacetylchinolyl 387
Zellner J., Zur Kenntniss der Rapinsäure 292
Ziegelbauer R., Über das Ortho-Phenylenbiguanid 640

Digitized by Google

Digitized by Google

2738

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. I. UND II. HEFT.

JAHRGANG 1896. — JÄNNER UND FEBRUAR.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

WIEN, 1896.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 1. und 2. Heftes Jänner und Februar 1896 des CV. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

I. Sitzung vom 9. Jänner 1896: Übersicht 3

II. Sitzung vom 16. Jänner 1896: Übersicht 5

III. Sitzung vom 23. Jänner 1896: Übersicht 6

Lieben Ad., Über die durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aldehyde entstehenden zweiwerthigen Alkohole . . . 8

Jeiteles B., Notiz über das Verhalten von phenylsalicylsaurem Calcium bei der trockenen Destillation 16

Just A., Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Formaldehyd und Isobutyraldehyd 19

Jeiteles B., Über die Destillation von *o*-Kresol mit Bleioxyd . . . 28

Franke A., Über das aus dem Isobutyraldehyd entstehende Glykol und dessen Derivate 36

Cohn P., Über *o*-Benzoylphenol 53

IV. Sitzung vom 6. Februar 1896: Übersicht 63

Wegscheider R., Über das Verhalten der Opiansäure und ihrer Ester gegen einige Aldehydreactionen 65

V. Sitzung vom 13. Februar 1896: Übersicht 75

Kohn L., Über die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Isovaleraldehyd 77

VI. Sitzung vom 20. Februar 1896: Übersicht 100

Preis des ganzen Heftes: 75 kr. = 1 Mk. 50 Pfg.

Digitized by Google

1897

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. I. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

I. SITZUNG VOM 9. JÄNNER 1896.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender schaffender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Die geographische Gesellschaft in Lissabon ladet zur Theilnahme an der am 8. Juli 1897 stattfindenden Feier der vor vier Jahrhunderten unternommenen Expedition des Vasco de Gama ein.

Der Secretär macht Mittheilung von dem vom k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium, Marine-Section, zur Einsicht zugeschickten Missionsberichte S. M. Schiffes »Pola« für den Monat November 1895.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner überreicht eine von Herrn Erich Tschermak im botanischen Institute der Universität Halle a. S. ausgeführte Arbeit: »Über die Bahnen von Farbstoff- und Salzlösungen in dicotylen Kraut- und Holzgewächsen«.

Das w. M. Herr Oberbergrath Dr. Edm. v. Mojsisovics überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: »Über den chronologischen Umfang des Dachsteinkalkes«.

Das w. M. Herr Prof. A. Schrauf überreicht eine im mineralogischen Museum der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. Philipp Heberdey, unter dem Titel: »Krystallmessungen« (II).

Digitized by Google

Herr Prof. Dr. Franz Toula von der k. k. technischen Hochschule in Wien erstattet einen vorläufigen Bericht über seine mit Subvention von Seite des h. k. k. Ministeriums für Cultus und Unterricht im Sommer 1895 ausgeführte Reise an den Bosporus und an die Südküste des Marmarameeres.

Herr Prof. Dr. Josef Schaffer in Wien überreicht eine Mittheilung: »Über einen neuen Befund von Centrosomen in Ganglien- und Knorpelzellen«.

Digitized by Google

II. SITZUNG VOM 16. JÄNNER 1896.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 104, Abth. III, Heft VI—VII (Juni bis Juli 1895).

Der Secretär legt vor das von dem k. u. k. gemeinsamen Finanzministerium zugeschickte Exemplar des von der bosnisch-hercegovinischen Landesregierung herausgegebenen Werkes: »Ergebnisse der metereologischen Beobachtungen der Landesstationen in Bosnien-Hercegovina im Jahre 1894.«

Das c. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet zwei im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeiten von Dr. Berthold Jeiteles:

1. »Über die Destillation von *o*-Kresol mit Bleioxyd.«
2. »Notiz über das Verhalten von phenylsalicylsaurem Calcium bei der trockenen Destillation.«

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ludwig Boltzmann überreicht eine Abhandlung des Assistenten am k. k. physikalischen Institute in Wien Herrn Dr. Gustav Jäger: »Über den Einfluss des Moleculavolumens auf die mittlere Weglänge der Gasmoleküle«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Regierungsrath Prof. G. von Niessel in Brünn, welche die Bahnbestimmung von vier grossen, am 16. und 25. Jänner 1895 erschienenen Meteoren enthält.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien überreicht eine Arbeit von Dr. Paul Cohn: »Über *o*-Benzoylphenol«.

Digitized by Google

III. SITZUNG VOM 23. JÄNNER 1896.

Die kaiserl. Russische Geographische Gesellschaft in St. Petersburg zeigt die Feier ihres 50jährigen Bestandes am 2. Februar (21. Januar) 1896 an.

Das w. M. Herr Prof. Dr. Leopold Pfaundler in Graz übersendet eine Mittheilung: »Beitrag zur Kenntniss und Anwendung der Röntgen'schen Strahlen«, mit einer photographischen Abbildung.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn St. Meyer: »Über den Sitz der Potentialdifferenzen in Tropfelektroden und im Capillarelektrometer«.

Das c. M. Herr Prof. F. Becke in Prag übersendet folgende vorläufige Mittheilung über Beziehungen zwischen Dynamometamorphose und Moleculavolumen.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben legt vor: »Über die durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aldehyde entstehenden zweiwerthigen Alkoholate«.

Ferner legt Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben folgende zwei aus dem II. chemischen Laboratorium der Wiener Universität hervorgegangene Arbeiten vor:

I. »Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Formaldehyd und Isobutyraldehyd«, von Alexander Just.

II. »Über das aus dem Isobutyraldehyd entstehende Glycol und dessen Derivate«, von Adolf Franke.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Prof. L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung von Herrn Dr. Gustav Jäger, Assistenten am k. k. physikalischen Institute der Universität Wien, betitelt: »Die Gasdruckformel mit Berücksichtigung des Molecularvolumens«.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak legt im Namen der Commission für die petrographische Erforschung der Centralkette der Ostalpen den Bericht des c. M. Herrn Prof. F. Becke in Prag über den Fortgang der Arbeiten im Jahre 1895 vor.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Notiz von Prof. Dr. E. Freiherr v. Härdtl in Innsbruck: »Über die Säcularacceleration des Mondes«.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Prof. J. Pernter in Innsbruck, betitelt: »Die allgemeine Luftdruckvertheilung und die Gradienten bei Föhn«.

Digitized by Google

Über die durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aldehyde entstehenden zweiwerthigen Alkohole

von

Ad. Lieben,

w. M. k. Akad.

In den Jahren 1881—1884 hat Fossek in einer Reihe sorgfältig durchgeführter Arbeiten[1] gezeigt, dass Isobutyraldehyd unter dem Einflusse von Natriumacetatlösung ein Condensationsproduct $C_8H_{14}O$ (vergleichbar den von Lieben und Zeisel durch die gleiche Reaction aus anderen Aldehyden erhaltenen Condensationsproducten) und zugleich ein höher siedendes als dimoleculares Isobutyraldehyd bezeichnetes Product, dass es ferner unter dem Einflusse von alkoholischem Kali neben Isobuttersäure einen krystallinischen zweiwerthigen Alkohol $C_8H_{18}O_2$ liefert, dessen Bildung umsomehr Interesse bietet, als es Fossek gelungen ist, durch die gleiche Reaction aus Gemengen von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden eine Reihe von zweiwerthigen Alkoholen darzustellen, die er später gemeinsam mit Swoboda[2] näher beschrieben hat. Die Wirkung des alkoholischen Kalis läuft auf eine Oxydation, wodurch 1 Mol. Isobutyraldehyd zu Isobuttersäure oxydirt wird, und eine gleichzeitig erfolgende Reduction hinaus, vermöge deren unter Aufnahme von H_2 aus 2 Mol. Isobutyraldehyd das neue Glycol hervorgeht. Unter Hinweis auf die

[1] Monatsh. f. Chemie, 1881, S. 614; 1882, S. 622; 1883, S. 660 u. 663; 1884, S. 119.

[2] Daselbst 1890, S. 383.

Digitized by Google

Analogie mit Hydrobenzoin und mit Pinakon fasste Fossek die Bildungsweise und Constitution des neuen Glycols in folgender Weise auf:

$$2(CH_3)_2.CH.CH.O+H_2 = \\ = (CH_3)_2.CH.CH.OH.CH.OH.CH.(CH_3)_2.$$

Sämmtliche von Fossek aufgefundenen Thatsachen stehen mit dieser Auffassung in befriedigender Übereinstimmung.

Gleichwohl muss es auffällig erscheinen, dass das alkoholische Kali nicht auch eine condensirende Wirkung geübt hat. Im Sinne einer von Lieben und Zeisel erkannten Gesetzmässigkeit vollzieht sich die Condensation zwischen zwei Aldehydmolecülen stets in der Weise, dass das O des einen Molecüls mit H_2 derjenigen Methylengruppe, die unmittelbar an die Aldehydkette CHO des anderen Aldehydmolecüls gebunden ist, als Wasser austritt, und dass die beiden Reste zur Bildung eines ungesättigten Aldehyds zusammentreten. Im vorliegenden Falle, beim Isobutyraldehyd, gibt es nun allerdings keine an CHO gebundene Methylengruppe; dagegen aber liegt der Gedanke nahe, dass an eben dieser Stelle eine Aldolverkettung platzgreift, und dass die neben der oxydirenden einhergehende reducirende Wirkung sich gerade an diesem vorübergehend gebildeten Aldol vollziehen könnte. Die folgenden Formeln geben dieser Auffassung Ausdruck:

$$(CH_3)_2.CH.CH.OH.C(CH_3)_2 \\ \quad\quad\quad\

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CH.OH.C(CH_3)_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2.OH$$

Aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd

Die vorstehend aufgestellten Formeln für die in der besprochenen Reaction entstehenden zweiwerthigen Alkohole sind von den Fossek'schen Formeln völlig verschieden, stehen aber ebenso wie diese mit den von ihm mitgetheilten Beobachtungen über das Verhalten dieser Körper gegen Acetylchlorid, oxydirende Agentien etc. in bester Übereinstimmung. Dabei haben sie vor Fossek's Formeln voraus, dass sie für das alkoholische Kali nicht nur eine oxydirende und reducirende, sondern auch eine condensirende Wirkung annehmen, was von vornherein höchst wahrscheinlich ist, und dass sie den Hergang bei der Condensation in der Weise voraussetzen, wie man ihn im Sinne der von Lieben und Zeisel aufgestellten Regel für den wahrscheinlichsten halten darf.

Zu einer sicheren Entscheidung der Frage nach der Constitution der von Fossek entdeckten zweiwerthigen Alkohole waren, da das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial dazu nicht ausreichte, neue Versuche nothwendig, ausserdem aber musste auch die Constitution jener Körper erforscht werden, die nach Fossek durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Glycole unter Wasseraustritt entstehen und von ihm, seiner Auffassung entsprechend, als Pinakoline bezeichnet wurden. Es mussten ferner das durch Wirkung von Natriumacetatlösung entstehende Condensationsproduct $C_8H_{14}O$ und das zugleich entstehende sogenannte dimoleculare Isobutyraldehyd näher untersucht, und es musste durch neue Versuche ermittelt werden, ob alle Aldehyde unter dem Einflusse von alkoholischem Kali zweiwerthige Alkohole liefern, ob es sich also hier um eine allgemeine Reaction handelt, oder ob diese Reaction nur beim Isobutyraldehyd zutrifft und daher an die eigenthümliche Constitution dieses Körpers (eventuell ähnlich constituirter Aldehyde) geknüpft ist.

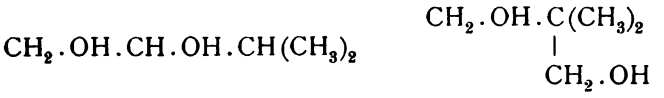
Die letztere Frage ist durch Versuche mit negativem Ergebniss, die über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Proponialdehyd von Herrn Strassmann, auf Isovaleraldehyd von

Digitized by Google

Herrn Kohn im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, bereits so ziemlich entschieden worden, und zwar in dem Sinne, dass die Bildung der Glycole keine allgemeine ist, sondern nur beim Isobutyraldehyd, respective Gemengen von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden erfolgt. Die Ursache dürfte darin liegen, dass alle diejenigen Aldehyde, die eine Methylengruppe gebunden an CH.O enthalten, sich nach der Lieben-Zeisel'schen Regel unter Bildung eines ungesättigten Aldehydes condensiren, während gerade nur beim Isobutyraldehyd (oder ähnlich constituirten Aldehyden, worüber noch Versuche gemacht werden sollen) die unmittelbare Bildung eines ungesättigten Aldehydes nicht möglich ist, daher zunächst nur ein Aldol entstehen kann, aus dem dann durch Reduction der zweiwerthige Alkohol hervorgeht.

Im Sinne der Fossek'schen Auffassung dürfte es schwerer sein, für das besondere Verhalten des Isobutyraldehydes eine Erklärung zu geben, denn wenn man dem alkoholischen Kali keine condensirende, sondern (neben der oxydirenden) nur eine reducirende Wirkung beilegt, so ist nicht einzusehen, warum nicht aus allen Aldehyden, unter Aufnahme von 2 H per 2 Mol. Aldehyd, Glycole hervorgehen sollten.

Über die Constitution der durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd oder auf Gemenge von je 2 Mol. Isobutyraldehyd mit 1 Mol. eines anderen Aldehyds entstehenden Glycole, sowie der durch Einwirkung von Schwefelsäure daraus hervorgehenden sogenannten Pinakoline habe ich die Herren Just, Franke und Reik im hiesigen Laboratorium veranlasst, Versuche anzustellen. Die Arbeiten der beiden erstgenannten sind hier angeschlossen. Just hat die Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Formaldehyd untersucht und, wie zu erwarten war, einen zweiwerthigen Alkohol $C_5H_{12}O_2$ neben Isobuttersäure erhalten. Nach der Fossek'schen Auffassung müsste diesem Alkohol von den folgenden zwei möglichen Formeln:



I. II.

Digitized by Google

die durch I ausgedrückte Constitution zukommen, während nach der im Vorstehenden entwickelten und für wahrscheinlicher gehaltenen Auffassung, wonach das H der im Isobutyraldehyd an die Aldehydkette gebundenen CH-Gruppe an das O des Formaldehyds herantreten und zunächst zur Bildung eines Aldols Anlass geben würde, das dann in ein Glycol übergeht, Formel II der richtige Ausdruck für seine Constitution wäre.

Just hat durch Oxydation seines Glycols Dimethylmalonsäure erhalten. Daraus folgt, dass die Constitution des Glycols durch Formel II richtig ausgedrückt wird, während Formel I mit Just's Resultat unvereinbar ist.

Durch diesen Befund wird aber die Frage nach der Constitution der vom Isobutyraldehyd derivirenden Glycole noch nicht allgemein, oder wenigstens nicht mit Sicherheit, gelöst: denn der Formaldehyd weicht überhaupt in seinem Verhalten nicht unwesentlich von anderen Aldehyden ab. Dies gilt insbesondere, wie wir durch Tollens' und seiner Schüler schöne Versuche wissen, auch von der Condensation des Formaldehyds mit anderen Aldehyden.

Umso schätzbarer sind daher die in der nachfolgenden Abhandlung dargelegten Versuche Franke's, welche die Frage nach der Constitution der in Rede stehenden Glycole, wie ich glaube, definitiv, und zwar in dem Sinne der oben entwickelten Vorstellungen und in voller Übereinstimmung mit Just's Versuchen entscheiden. Franke hat das durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd entstehende Glycol (Fossek's Diisopropylglycol) zum Gegenstande seiner Versuche gemacht. Durch Oxydation desselben hat er eine Oxysäure $C_8H_{16}O_3$ und zugleich Diisopropylketon erhalten und hat gefunden, dass die Oxysäure selbst bei weiterer Oxydation Diisopropylketon liefert. Dadurch wird die Fossek'sche Vorstellung von der Constitution des von ihm zuerst erhaltenen Glycols ausgeschlossen und dagegen die oben dafür in Vorschlag gebrachte bewiesen. Ein Blick auf die folgenden Formeln zeigt deutlich, in welch' klarer und einfacher Beziehung die Oxysäure und das Diisopropylketon zum Glycol stehen, sobald man für das letztere die neue Formel annimmt:

Digitized by Google

$(CH_3)_2.CH.CH.OH.CH.OH.CH(CH_3)_2$

Fossek's Glycolformel

$$(CH_3)_2.CH.CH.OH.\overset{\displaystyle CH_2.OH}{\overset{|}{C}}(CH_3)_2$$

Neue Glycolformel

$$(CH_3)_2.CH.CH.OH.\overset{\displaystyle CO.OH}{\overset{|}{C}}(CH_3)_2$$

Durch Oxydation aus dem Glycol entstehende Oxysäure

$(CH_3)_2.CH.CO.CH.(CH_3)_2$

Diisopropylketon

Bei Oxydation der Oxysäure wird die CH.OH-Gruppe in CO übergeführt; die so entstehende Ketonsäure ist ähnlich wie Acetessigsäure constituirt und spaltet sich daher alsbald in Diisopropylketon und Kohlensäure.

Nachdem auf diese Weise festgestellt ist, dass die durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd oder Gemenge desselben mit anderen Aldehyden erhaltenen Glycole eine von den Pinakonen ganz verschiedene Constitution haben, so ist es selbstverständlich, dass auch die von Fossek gebrauchte Bezeichnung »Pinakoline« für die aus den Glycolen unter dem Einflusse von Schwefelsäure unter Wasserabspaltung entstehenden Körper entfallen muss. Diese Körper sind, wie aus Franke's Untersuchung hervorgeht, weder Ketone, noch Aldehyde, sondern dem Äthylenoxyd einigermassen vergleichbare Oxyde. Wenn man nur die Formeln der Glycole ins Auge fasst, möchte es fast unzweifelhaft erscheinen, dass die sogenannten α-Pinakoline Fossek's (diejenigen, welche ebenso viele Kohlenstoffatome im Molecül enthalten als die Glycole, aus denen sie hervorgehen, während die sogenannten β-Pinakoline ein doppelt so grosses Moleculargewicht haben) alkylsubstituirte Trimethylenoxyde seien. Dieser Schluss wird jedoch stark erschüttert, wenn man in Erwägung zieht, dass über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Glycole, deren Hydroxyle relativ zu einander in 1, 3-Stellung stehen, nichts bekannt ist,

Digitized by Google

dass aber bei den Glycolen mit 1, 2-Stellung der Hydroxyle die Einwirkung von Schwefelsäure und überhaupt von wasserentziehenden Agentien nicht zur Bildung von Oxyden führt (obgleich diese existenzfähig und aus den Chlorhydrinen darstellbar sind), sondern Anlass zu Umlagerungen gibt, in Folge deren Aldehyde oder Ketone aus der Reaction hervorgehen. Es erscheint daher wohl möglich, dass auch bei den 1, 3-Glycolen, um die es sich hier handelt, durch die Einwirkung der Schwefelsäure Umlagerungen vor oder zugleich mit der Wasserabspaltung hervorgerufen werden. Ich betrachte sonach die Frage nach der Constitution der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die obigen Glycole entstehenden Oxyde als noch nicht ganz spruchreif und noch weiterer Versuche bedürftig, mit denen wir beschäftigt sind.

Thatsächlich hat Franke durch Oxydation des Oxydes, das er aus dem vom Isobutyraldehyd derivirenden Glycol (Trimethyl 2, 2, 4-Pentan-1, 3-diol) durch Schwefelsäure erhalten hat, ein Lacton erhalten, dem mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel

$$(CH_3)_2 . C . CH_2 . C(CH_3)_2$$
$$\quad\quad\quad

Ich würde die Veröffentlichung der hier vorgelegten Arbeiten noch hinausgeschoben haben, wenn ich nicht eben jetzt auf eine Arbeit von Urbain aufmerksam geworden wäre, die kürzlich im Bull. de la soc. chim. 13, p. 1048 erschienen ist. Herr Urbain geht von ähnlichen theoretischen Vorstellungen aus, wie sie hier entwickelt sind, doch steht ihm ein viel weniger ausgedehntes experimentelles Material zur Verfügung, so dass er, wie ich glaube, in einigen Punkten irregeleitet worden ist. Wir beabsichtigen übrigens, zur besseren Vergleichung, seine Versuche, die mit alkoholischem Natron (statt Kali) angestellt worden sind, im hiesigen Laboratorium zu wiederholen, und hoffen bald über sämmtliche im Vorstehenden erwähnten Producte genaueren Aufschluss geben zu können.

Digitized by Google

Notiz über das Verhalten von phenylsalicylsaurem Calcium bei der trockenen Destillation

von

Dr. **Berthold Jeiteles.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Nachdem bereits von mehreren Seiten (Goldschmiedt und Herzig,[1] H. Mayer,[2] W. Heinisch,[3] H. Arnstein,[4] E. Hübner[5]) im hiesigen Laboratorium Destillationen von Kalksalzen aromatischer Äthersäuren, doch nur solcher mit Methyl- und Äthylgruppen, vorgenommen worden waren, die alle — mit Ausnahme des von Mayer destillirten dimethyl-α-resorcylsauren Calciums — zur Bildung von Äthersäureestern führten, hatte es ein gewisses Interesse, das Kalksalz einer phenylirten Äthersäure der gleichen Behandlung zu unterwerfen. Es wurde hiezu Phenylsalicylsäure gewählt. In Anbetracht der nahen Verwandtschaft zwischen Salicylsäure und ihren Derivaten einerseits und Xanthon anderseits war es jedoch von vornherein ziemlich wahrscheinlich, dass statt des erwarteten phenylsalicylsauren Phenyläthers Xanthon entstünde, ein Fall, der thatsächlich eintrat. Daneben wurde die Anwesenheit von Phenol und Phenyläther constatirt. Es steht jedoch nichts im Wege, eine intermediäre Bildung von phenyl-

---

[1] Monatshefte für Chemie, 3, 126.
[2] Ebenda, 8, 435.
[3] Ebenda, 14, 455 und 15, 235.
[4] Ebenda, 15, 295.
[5] Ebenda, 15, 608.

Digitized by Google

salicylsaurem Phenyläther anzunehmen, dessen Zerfall Xanthon und Phenol als Endproducte auftreten liess, nach etwa folgendem Schema:

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_6H_5\\O.C_6H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}O\\CO\end{cases}C_6H_4 + C_6H_5.OH$$

Es wurden 17 *g* der fein gepulverten trockenen Substanz, dargestellt nach Graebe's Angaben[1] aus Salol und Natrium und ins Kalksalz überführt, aus einer ter-Mer-Retorte im Wasserstoffstrome destillirt. Es ging ein braun gefärbtes Öl über, in welchem braune Krystalle suspendirt waren. Der Wasserstoffstrom wurde so regulirt, dass sich nur sehr wenig Dampf bildete, der vollständig im vorgelegten Kühler condensirt wurde. Die Ausbeute an Rohdestillat, das fast vollständig wasserfrei war, betrug 9 *g*. Um die sauren von den neutralen Bestandtheilen zu trennen, wurde mit Natronlauge und hierauf mit Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung war roth gefärbt und fluorescirte grün. Nach dem Abdestilliren des Äthers blieb ein röthliches Öl zurück, aus dem sich bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemlich geringe Menge von Krystallen ausschied, die den Schmelzpunkt 168·5—170° zeigten. In einer Kältemischung erstarrte das Ganze zu einem festen Kuchen. In kaltem Äther löste sich das Öl mit Leichtigkeit, während die Krystalle grösstentheils zurückblieben. Nach dem Abfiltriren und theilweisen Verdunsten des Äthers wurde noch eine zweite kleine Fraction von Krystallen, mit demselben Schmelzpunkt, erhalten. Beide Fractionen wurden gemeinsam aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es schossen lange Nadeln an, die bei 172—173° sich verflüssigten, also den für Xanthon beobachteten Schmelzpunkt hatten. Eine geringe Spur der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, zeigte im auffallenden Licht intensiv blaue Farbe, im durchfallenden Licht erschien die Lösung gelb.

Zur Analyse wurden 0·2314 *g* Substanz verwendet. Sie ergaben 0·0857 *g* Wasser und 0·6747 *g* Kohlensäure.

---

[1] Berliner Berichte, 21, 501.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \langle \overset{CO}{O} \rangle C_6H_4$
C.....	79·52	79·59
H	4·11	4·08

Das röthlich gefärbte Öl, das im Filtrate nach vollständigem Abdunsten des Äthers erhalten wurde (6 *g*), wurde fractionirt destillirt. Der grösste Theil ging constant bei 248—251° über und bildete ein dünnflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl. Es wurde der Analyse unterworfen.

0·2801 *g* gaben 0·1471 *g* Wasser und 0·8671 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5)_2O$
C.....	84·42	84·70
H	5·83	5·88

Der im Fractionirkölbchen zurückgebliebene harzige Rückstand wurde mit Wasserdampf übertrieben. Im Destillat wurden neben einem gelblichen Öl lange Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 172 –173° hatten und die Xanthonreaction (blaue Fluorescenz mit concentrirter Schwefelsäure) zeigten.

Von neutralen Substanzen sind demnach Xanthon und Phenyläther als Endproducte der trockenen Destillation von phenyl-salicylsaurem Calcium erhalten worden.

Derjenige Theil des Rohdestillates, der in Natronlauge übergegangen war, erwies sich in allen seinen Eigenschaften als Phenol. Die Lösung wurde angesäuert und mit Äther erschöpft. Nach dem Abdunsten desselben wurde der geringe Rückstand (etwa $^1/_2$ *g*) aus einem kleinen Fractionirkölbchen destillirt. Bei 175—180° gingen weisse Tropfen über, die strahlig-krystallinisch erstarrten und den Schmelzpunkt 42° zeigten. Mit Eisenchlorid wurde die charakteristische Blaufärbung erhalten. Bromwasser fällt aus der wässerigen Lösung einen weissen, käsigen Niederschlag von Tribromphenol aus.

Digitized by Google

Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Formaldehyd und Isobutyraldehyd

von

Alexander Just.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Einer Aufforderung des Herrn Hofrathes Lieben entsprechend, unternahm ich es, die Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Formaldehyd und Isobutyraldehyd zu studiren. Falls hiebei die Condensation nach Analogie der Condensationen von Fossek vor sich ging, so liess sich ein Amylenglycol erwarten, und zwar im Sinne Fossek's ein Isopropyläthylenglycol. Kurz nach Beginn meiner Arbeit wurde von den Herren Apel und Tollens[1] eine Notiz veröffentlicht, in welcher sie von der Herstellung eines Amylenglycols aus Formaldehyd und Isobutyraldehyd durch Kalk berichten. Diesen Körper nannten sie Pentaglycol und schrieben ihm die Formel $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$ zu.

Es war nun meine Aufgabe, aufzuklären, ob und inwiefern die Condensation mit alkoholischem Kali im Sinne Fossek's vor sich gehe und die Constitution des etwa entstehenden Glycols zu erforschen.

Darstellung des Glycols.

Als Ausgangsproducte für meine Arbeit dienten käuflicher 40procentiger Formaldehyd und Isobutyraldehyd, der nach den

[1] Ber. 27, 1, 1087.

Digitized by Google

Angaben von Fossek aus der polymeren Form durch Rückverwandeln mittelst Schwefelsäure hergestellt war. Da nach den Beobachtungen von Fossek stets 2 Molecüle Isobutyraldehyd mit 1 Molecül eines anderen Aldehyds unter dem Einflusse von 1 Molecül Kali in Reaction treten, so nahm auch ich jene Gewichtsmengen, die diesem molecularen Verhältniss entsprachen. Auch bediente ich mich wie Fossek eines ungefähr 12procentigen alkoholischen Kalis.

Somit wurden 180 *g* Isobutyraldehyd mit 95 *g* 40procentigen Formaldehyd gemengt und portionenweise unter Kühlung in eine Lösung von 70 *g* Kalihydrat in 514 *g* absoluten Alkohol eingetragen. Die Mischung erwärmte sich nicht unbedeutend und nahm eine gelbliche Färbung an. Nach 12 Stunden wurde Kohlensäure eingeleitet, um das überschüssige Kali zu binden. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Wasser verdünnt, worauf mit Äther extrahirt wurde. Die ätherische Schicht wurde dann von der wässerigen Lösung getrennt, welche behufs genauerer Untersuchung aufbewahrt wurde. Dann wurde der Äther abdestillirt. Als Rückstand blieb ein gelbliches Öl, aus dem bei längerem Stehen ein neutraler Körper in langen Nadeln herausfiel. Das Extrahiren mit Äther wurde solange wiederholt, als noch eine merkliche Menge Öl in den Äther ging. Dieses Öl wurde nun sammt den Krystallen, die sich beim Erwärmen wieder lösten, einer Destillation im Vacuum unterworfen. Bei einem Drucke von 15 *mm* ging nach einem Vorlauf, der aus Alkohol und Wasser bestand, bei 125—130° eine farblose Flüssigkeit über, die zum Theil schon im Destillationsrohr, vollkommen aber in der Vorlage erstarrte. Der Kolbenrückstand bestand aus geringen Mengen harziger Producte, die jedenfalls durch Verharzung der Aldehyde entstanden waren.

Das Glycol.

Der Körper, der bei 125—130° überging und zu einer festen Krystallmasse erstarrte, zeigte einen bei 127° liegenden Schmelzpunkt und siedete bei 747 *mm* Druck bei 206°. Er hat einen eigenthümlichen, nur schwachen Geruch und einen brennenden Geschmack. Er ist sehr hygroskopisch und in

Digitized by Google

Wasser sehr leicht löslich. Ebenso löst er sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und heissem Benzol, aus dem er beim Erkalten in prachtvollen Nadeln herausfällt. Mit Wasser- und Alkoholdämpfen ist er ziemlich flüchtig. Der Analyse unterworfen, gab er folgende Zahlen:

I. 0·296 *g* gaben 0·619 *g* CO_2 und 0·301 *g* H_2O.
II. 0·322 *g* gaben 0·684 *g* CO_2 und 0·330 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C.....	57·69	57·81	57·93
H	11·53	11·29	11·38

Um nun das Moleculargewicht zu bestimmen, wurde die Methode von Victor Meyer angewendet und so die Dampfdichte des Körpers, auf Luft bezogen, zu 3·581 gefunden, während sich für das Moleculargewicht 104 eine Dichte von 3·602 berechnet.

Als Heizflüssigkeit wurde Amylbenzoat verwendet.
Substanz $S = 0{\cdot}111\ g$.
Druck auf 0° reducirt $B = 749$.
Temperatur $t = 22°$.
Tension des Wasserdampfes $w = 19{\cdot}7$.
Verdrängtes Volumen $V = 27$.
Daher $D = 3{\cdot}581$.

Somit ergibt sich nach den Ergebnissen der Elementaranalysen und der Dampfdichtenbestimmung für den Körper die Formel $C_5H_{12}O_2$.

Untersuchung der Säure, die bei der Condensation entstand.

Nach den Beobachtungen von Fossek über den Verlauf der Aldehydcondensationen war zu erwarten, dass ein Theil des Isobutyraldehyds zu Säure oxydirt werde. Um nun die bei der Reaction entstandene Säure zu bestimmen, wurde die wässerige Lösung, aus der das Glycol, wie oben erwähnt, mit Äther extrahirt wurde, etwas eingedampft. Sodann wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die flüchtigen Säuren abdestillirt. Im Rückstande blieb nur Kaliumsulfat. Das Destillat wurde in

Digitized by Google

zwei Theile getheilt. Von dem einen wurde mittelst Silberoxyd ein Silbersalz hergestellt und analysirt.

0·256 *g* gaben 0·1422 *g* Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_7CO_2Ag$
Ag.....	55·54	55·38

Von dem anderen Theile wurde durch Absättigen mit Calciumcarbonat ein Kalksalz hergestellt und eine Krystallwasser- und Kalkbestimmung ausgeführt.

0·319 *g* gaben, im Toluolbade getrocknet, 0·0954 *g* Wasser ab.

Daraus berechnen sich 29·90% Wasser, während sich für 5 Molecüle Krystallwasser 29·60 berechnet. Um den Kalkgehalt zu bestimmen, wurde das wasserfreie Salz vom Gewichte 0·2236 *g* im Platintiegel am Gebläse bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Das Gewicht des Calciumoxyds betrug 0·0592 *g*.

Daraus findet man 26·52% CaO, während sich für

$$(C_3H_7CO_2)_2Ca$$

26·16% CaO berechnet.

Die Säure, die bei der Condensation entstand, war also Isobuttersäure.

Das Glycoldiacetat.

Um den Alkoholcharakter des Körpers $C_5H_{12}O_2$ zu constatiren und zugleich die Anzahl der Hydroxylgruppen festzustellen, wurde das Acetat hergestellt.

Zu diesem Zwecke wurde der Körper im zugeschmolzenen Rohre mit Essigsäureanhydrid 2 Tage auf 150° im Kanonenofen erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann im Vacuum durch Abdestilliren von der Hauptmenge des Anhydrids befreit. Dann wurde mit verdünnter Sodalösung der Rückstand von noch anhängender Essigsäure befreit und der Ester der Destillation im Vacuum unterworfen. Unter 20 *mm* Druck ging er als farblose Flüssigkeit bei 108° constant über.

Unter 740 *mm* Druck siedet das Acetat unzersetzt bei 212°. Das Acetat wurde der Elementaranalyse unterworfen.

Digitized by Google

0·2112 *g* gaben 0·444 *g* CO_2 und 0·163 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$
C	57·29	57·44
H	8·57	8·51

Es sind also thatsächlich zwei Hydroxylgruppen vorhanden, und der Körper $C_5H_{12}O_2$ ist als zweiwerthiger Alkohol zu betrachten.

Nun hat Fossek durch Condensation von Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali ein Glycol erhalten, das er als Diisopropyläthylenglycol anspricht. Wenn also die Condensation bei Isobutyraldehyd und Formaldehyd analog verlaufen wäre, so müsste dem Glycol $C_5H_{12}O_2$ die Constitution eines Isopropyläthylenglycols zukommen. Es wäre ein primär-secundäres Glycol von der Formel $(CH_3)_2CH—CH(OH)—CH_2(OH)$. Ein solcher Körper ist bereits auf anderem Wege von Flavitzky[1] dargestellt worden, der es als farblose, bei 206° siedende Flüssigkeit beschreibt. Das oben erwähnte Pentaglycol von Apel und Tollens wäre ein diprimäres Glycol von der Formel $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$. Welche von beiden Formeln dem hier abgehandelten Glycol zuzuschreiben war, musste die Oxydation lehren.

Die Oxydation.

Während ich noch mit der Oxydation beschäftigt war, erschien die bereits vorher angekündigte Fortsetzung der Arbeit von Apel und Tollens über das Pentaglycol in den Liebig'schen Annalen, Bd. 289, Heft 1, S. 36, und zwar war das Hauptproduct ihrer Oxydation, die mit Chromsäure vollführt wurde, Essigsäure.

Von meiner Seite wurde die Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung ausgeführt. Wenn das hier untersuchte Glycol Isopropyläthylenglycol war, so durfte man erwarten, Isobuttersäure oder vielleicht Glycolsäure und Aceton als Oxydationsproducte zu erhalten.

---

[1] Liebig's Annalen, 170, S. 352.

Digitized by Google

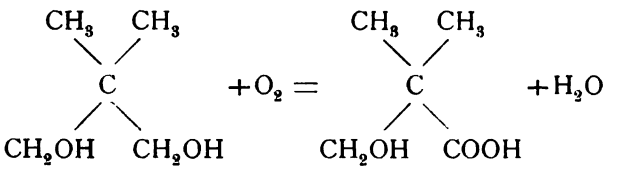
15 *g* Glycol wurden in Wasser gelöst und nun unter Erwärmung auf dem Wasserbad und unter Rückflusskühlung portionenweise so viel Permanganat in kalt gesättigter Lösung eingetragen, als der Rechnung nach genügte, um das Glycol in Aceton und Glycolsäure zu spalten, so zwar, dass auf 1 Molecül Glycol 3 Atome Sauerstoff abgegeben wurden. Als nach einiger Zeit unter reichlicher Braunsteinabscheidung Entfärbung eingetreten war, wurde vom Braunstein abfiltrirt und von der klaren, schwach alkalisch reagirenden Lösung die Hälfte abdestillirt, um die flüchtigen Producte zu entfernen. Das Destillat enthielt, in Wasser gelöst, ein flüchtiges, riechendes Öl, das durch mehrmaliges Destilliren auf die Hälfte und nachheriges Aussalzen mit Pottasche sich als Schicht abschied.

Dieses Öl, von dem nur eine sehr geringe Menge erhalten wurde, zeigte die Jodoformreaction und lieferte mit Natriumbisulfit eine feste, krystallisirte Verbindung, war also wahrscheinlich Aceton. Auf nähere Untersuchung wurde zu geringer Ausbeute wegen verzichtet. Der Kolbenrückstand wurde mit Äther extrahirt, um etwa unverändert gebliebenes Glycol zu entfernen, doch lieferte der Äther nach dem Abdestilliren keinen Rückstand. Sodann wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt, um etwa vorhandene flüchtige Säuren zu isoliren. Als das Destillat nicht sauer reagirte, wurde die Destillation unterbrochen und der Destillationsrückstand, der also nur mehr eine fixe Säure enthalten konnte, mit Äther extrahirt.

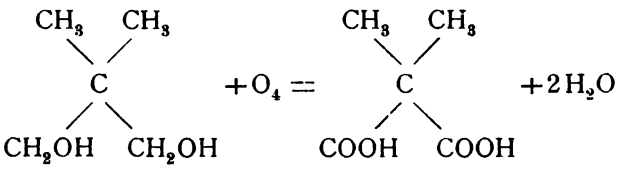
Beim Verdampfen des Äthers blieb als Rückstand ein krystallinischer weisser Körper, der sauer reagirte, aber keinen deutlichen Schmelzpunkt zeigte. Spätere Ätherextractionen lieferten ein sauer reagirendes syrupöses Product, das erst nach langem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure fest wurde. Von diesen Säuren, der festen und der syrupösen, wurden wiederholt Analysen gemacht, die aber auf keine Formel stimmten. Deshalb lag die Vermuthung nahe, dass man es hier mit einem Säuregemisch zu thun habe. Die Säure, und zwar der besser krystallisirte Theil, wurde nun partiell mit Calciumcarbonat abgesättigt. So erhielt ich vier Fractionen eines Kalksalzes, von welchen Elementaranalysen gemacht wurden.

Digitized by Google

Eine Fraction lieferte bei der Analyse ein Resultat, das annähernd auf eine Säure $C_5H_8O_4$, eine andere eines, das annähernd auf $C_5H_{10}O_3$ stimmte. Die Säure schien also ein Gemisch einer zweibasischen und einer Oxysäure zu sein. Demnach war weder Isobuttersäure, noch Glycolsäure erhalten worden und lag jetzt die Vermuthung nahe, dass das hier abgehandelte Glycol mit dem Pentaglycol von Apel und Tollens identisch sei. Ein solches Glycol konnte natürlich bei der Oxydation entweder die Oxysäure $C_5H_{10}O_3$ oder die zweibasische Säure $C_5H_8O_4$ liefern nach folgenden Reactionsgleichungen:



und



1 Molecül Glycol braucht mithin 4 Atome Sauerstoff, um die zweibasische Säure zu ergeben. Da ich zur Oxydation nur 3 Atome Sauerstoff auf 1 Molecül Glycol verwendet hatte, so konnte ich nur ein Gemenge der beiden Säuren erhalten.

Demgemäss wurde ein zweiter Oxydationsversuch angesetzt unter sonst denselben Bedingungen, nur wurde jene Menge Kaliumpermanganat angewendet, welche auf ein 1 Molecül Glycol 4 Atome Sauerstoff abgeben konnte, damit das Glycol vollständig in die zweibasische Säure übergeführt werde. Auch diesmal erhielt ich ein flüchtiges Product in sehr geringer Ausbeute, das wieder die Jodoformreaction und die Bisulfitverbindung lieferte. Das sowohl, als auch die Färbung einer Lösung von Nitroprussidnatrium liessen auf die Anwesenheit von Aceton schliessen. Das Hauptproduct der Oxydation war auch jetzt wie bei dem früheren Versuche die fixe Säure.

Digitized by Google

Dieselbe wurde aus einem Äther umkrystallisirt und zeigte im zugeschmolzenen Röhrchen den Schmelzpunkt der Dimethylmalonsäure 185°. Die Elementaranalyse ergab:

I. 0·2972 *g* gaben 0·497 *g* CO_2 und 0·164 *g* H_2O.
II. 0·3244 *g* gaben 0·5424 *g* CO_2 und 0·1768 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_5H_8O_4$	Gefunden I	Gefunden II
C.....	45·45	45·60	45·76
H	6·06	6·13	6·05

Die Analysen stimmen also auf eine Säure $C_5H_8O_4$, eine Brenzweinsäure. Um zu beweisen, dass dies eine Dimethylmalonsäure sei, wurde die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Sowie alle Malonsäuren, sollte sie Kohlensäure abspalten und in eine Fettsäure, in unserem Falle Isobuttersäure, übergehen. Die Säure wurde mithin in einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden war, der seinerseits wieder mit einem Kaliapparat in Verbindung stand, längere Zeit auf 190° erhitzt. Den Versuch quantitativ auszuführen, scheiterte an dem Sublimiren der Säure, die sogar in den Rückflusskühler hinauf sublimirte. Doch bewies eine beträchtliche Gewichtszunahme des Kaliapparates die Anwesenheit von Kohlensäure. Im Kölbchen blieb neben etwas unveränderter Dimethylmalonsäure Isobuttersäure zurück. Dieselbe wurde durch Destillation mit Wasserdampf von der zweibasischen Säure getrennt und in ein Kalksalz übergeführt, von dem eine Krystallwasser- und eine Kalkbestimmung gemacht wurden. 0·3766 *g* des zwischen Filterpapier ausgepressten Salzes gaben beim Erhitzen im Toluolbade 0·1132 *g* Wasser ab. Daraus berechnen sich 30·08% Wasser, während sich für 5 Molecüle Krystallwasser 29·60 berechnet.

0·2634 *g* des im Toluolbad getrockneten Salzes gaben 0·0684 *g* CaO.

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_7CO_2)_2Ca$
CaO.....	25·96	26·16

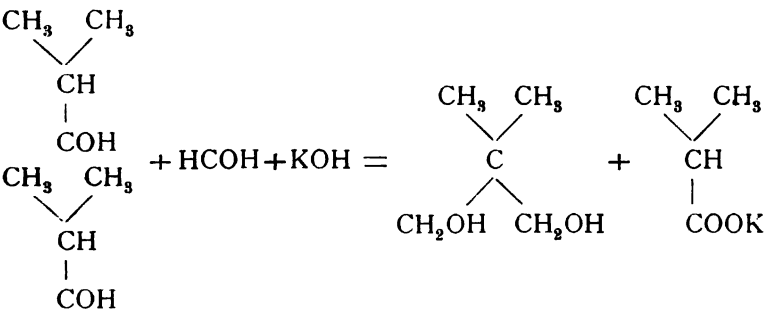
Digitized by Google

Die Säure war also Isobuttersäure, und somit hat sich die Säure $C_5H_8O_4$ als Dimethylmalonsäure erwiesen. Damit ist bewiesen, dass das hier abgehandelte Glycol die Constitution des Pentaglycols von Apel und Tollens besitzt und wohl ohne Zweifel damit identisch ist.

Nach der Genfer Nomenclatur muss es als 2, 2-Dimethylpropan 1, 3-diol bezeichnet werden.

Das Pentaglycol von Apel und Tollens schmilzt bei 129°. Leider ist der Siedepunkt weder des Glycols selbst, noch des Acetats in der oben erwähnten Abhandlung angegeben. Als Oxydationsproduct wurde dort Essigsäure erhalten, woraus aber auf seine Constitution nicht geschlossen werden kann.

Nach dem bisher Gesagten kann es nicht mehr zweifelhaft sein, dass die Condensation im Sinne folgender Gleichung verlaufen ist:



Mit der Untersuchung von Körpern, die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycol entstehen, bin ich derzeit noch beschäftigt und hoffe, bald darüber berichten zu können.

Zum Schlusse meiner Arbeit komme ich einer angenehmen Pflicht nach, wenn ich meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Hofrath Adolf Lieben meinen tiefsten und wärmsten Dank abstatte für die förderlichen Rathschläge, mit denen er mir bei meiner Arbeit an die Hand ging.

Digitized by Google

Über die Destillation von o-Kresol mit Bleioxyd

von

Dr. **Berthold Jeiteles.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Bei der Destillation von Phenol mit Bleioxyd hat Graebe[1] einen Körper erhalten, der sich als Diphenylenoxyd erwies. Trotz Anwendung wechselnder Mengen Bleioxyds konnte er, neben einer grossen Menge unveränderten Phenols bloss 3 bis 4% Ausbeute der neuen Substanz erzielen. Gleichzeitig mit Graebe haben Behr und van Dorp[2] solche Destillationen vorgenommen und dabei das Diphenylenoxyd, das von Lesimple[3] und Hofmeister[4] nach anderen, viel umständlicheren Methoden zuerst dargestellt worden war, genauer studirt. Auch Goldschmiedt[5] hat, gelegentlich der Untersuchung des Stuppfetts, eine Destillation von Phenol mit Bleioxyd vorgenommen, konnte jedoch eine Ausbeute von 10% Phenylenoxyd constatiren. Einen noch höheren Procentsatz erzielte Galewsky[6] dadurch, dass er das Gemenge beider Substanzen vor der Destillation 7—8 Stunden lang erhitzte. Sowohl Graebe als Behr und van Dorp fanden im Destillat auch noch einen anderen Körper, dem die Formel $C_{13}H_8O_2$ zukommt, vor. Derselbe wurde mit Xanthon identificirt. Die Quantität, in der er auftrat, war nur ganz unbeträchtlich.

[1] Annalen, 174, 190.
[2] Berliner Berichte, VII, 398.
[3] Annalen, 138, 375.
[4] Ebenda, 159, 211.
[5] Monatshefte für Chemie. 2, 15.
[6] Annalen, 264, 179.

Digitized by Google

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt unternahm ich es, ein Homologes des Phenols, das *o*-Kresol, einer Destillation mit Bleioxyd zu unterziehen, wobei ich das Entstehen eines Dimethyldiphenylenoxydes erwartete, das ich dann weiter untersuchen wollte. Allein es stellte sich heraus, dass die Reaction nicht in der angegebenen Weise verläuft.

Es wurden je 50 *g* *o*-Kresol mit wechselnden Mengen Bleioxyds (75—100 *g*) aus einer Glasretorte destillirt, nachdem das Gemenge durch längere Zeit bei aufsteigendem Retortenhals in Verbindung mit einem Rückflusskühler erhitzt worden war. Nachdem die Masse sich dunkel gefärbt und in halbflüssigen Zustand gerathen war, wurde abdestillirt, wobei zuerst unverändertes Kresol überging. Bei gesteigerter Hitze färbte sich das anfangs farblose Destillat röthlich, während in der Retorte selbst ein heftiges Schäumen und Gasentwicklung beobachtet wurde. Endlich ging ein blutrothes Öl über, das selbst bei —4° nicht erstarrte. Daneben traten scharf süsslich schmeckende Dämpfe auf, deren Condensirung nur sehr unvollständig gelang. Das gesammte Destillat wurde mit starker Kalilauge geschüttelt. Das unveränderte Kresol löste sich vollständig, und ein röthlich gefärbter Körper schied sich in Flocken aus. Er wurde abfiltrirt, mit Wasser sorgfältig gewaschen und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die rothe Farbe in schwaches Gelb überging. Durch Sublimation, die sehr schnell und theilweise schon vor der Schmelztemperatur vor sich ging, wurden rein weisse, lange Nadeln erhalten, die in der Capillare bei etwa 150° zu sublimiren begannen und bei 162—163° sich verflüssigten. Dieser Schmelzpunkt konnte selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht erhöht werden.

Die sublimirte Substanz wurde der Elementaranalyse unterworfen:

I. 0·1316 *g* gaben 0·0522 *g* H_2O und 0·3847 *g* CO_2.
II. 0·1434 *g* gaben 0·0560 *g* H_2O und 0·4176 *g* CO_2.
[1]III. 0·1304 *g* gaben 0·0594 *g* H_2O und 0·3798 *g* CO_2.
IV. 0·1806 *g* gaben 0·0942 *g* H_2O und 0·5297 *g* CO_2.

[1] Diese Analysen wurden im Bajonettrohr ausgeführt, daher wohl die höheren Wasserstoffzahlen.

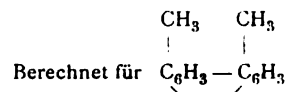
Digitized by Google

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel
C	79·72	79·42	79·43	79·99	79·64
H	4·40	4·33	5·11	5·79	4·91

Aus diesen Analysen geht mit Sicherheit hervor, dass die Reaction nicht in Analogie mit der beim Destilliren von Phenol mit Bleioxyd beobachteten vor sich geht. Denn das erwartete Dimethyldiphenylenoxyd hätte Zahlen von C und H ergeben, die von den gefundenen in augenfälliger Weise verschieden sind.

In 100 Theilen:



	Gefunden im Mittel	Berechnet für $\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ C_6H_3 & - & C_6H_3 \\ & \diagdown\ O\ \diagup & \end{matrix}$
C	79·64	85·71
H	4·91	6·12

In besserer Übereinstimmung stehen jedoch diese Zahlen mit den für Xanthon und seine nächst höheren Homologen berechneten:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für		
		Xanthon	Monomethylxanthon	Dimethylxanthon
C	79·64	79·59	80·00	80·35
H	4·91	4·08	4·76	5·35

Dafür, dass ein xanthonartiger Körper entstanden, spricht auch das Verhalten der Substanz gegen concentrirte Schwefelsäure. Die gelbe Lösung fluorescirt nämlich grün-blau, eine Erscheinung, die als charakteristische Reaction auf Xanthon und seine Derivate angegeben wird. Xanthon selbst hat den Schmelzpunkt 173—174°, nach Galewsky 176°, differirt also um 13° gegen den von mir beobachteten, der sich nach wiederholten Sublimationen und Umkrystallisiren nicht erhöhen liess. Es ist demnach ausgeschlossen, dass das Reactionsproduct Xanthon selbst darstellt. Allein die xanthonartige Beschaffen-

Digitized by Google

heit des Körpers glaube ich mit ziemlicher Sicherheit constatiren zu können auf Grund einiger Versuche, die ich mit der Substanz vorgenommen habe. Es standen mir jedoch nur wenige Gramme zur Verfügung, da schon die Ausbeuten an Rohproduct sehr gering waren und durch Sublimation sich stets weitere, nicht unbeträchtliche Verluste einstellten.

Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

2 *g* der Substanz wurden mit 8 cm^3 starker Jodwasserstoffsäure und 0·8 *g* Phosphor 2 Stunden lang bei 160° im Kanonenofen erhitzt. Nach dem Vertreiben der gebildeten Jodphosphoniumkrystalle wurde der Röhreninhalt in verdünnte Natronlauge gegossen, schwach erwärmt, um Phosphorwasserstoff zu verjagen und hierauf im Dampfstrom destillirt. Es gingen gelblich gefärbte Öltropfen über, die bald krystallinisch erstarrten. Nach einigen Stunden hatte sich das wässerige Destillat so ziemlich geklärt, so dass von den Krystallen abfiltrirt werden konnte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich rein weisse, schuppenförmige Krystalle, die bei 93° schmolzen (der Schmelzpunkt des Methylendiphenylenoxyds liegt nach Grache bei 100·5°). Auch diese Substanz zeigte, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, prachtvolle grüne Fluorescenz.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0·1329 *g* gaben 0·0691 *g* Wasser und 0·4168 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Reductionsproduct des		
		Xanthon	Methylxanthon	Dimethylxanthon
C	85·53	85·71	85·71	85·71
H	5·77	5·49	6·12	6·66

Die gefundenen Zahlen würden wohl am besten mit denen übereinstimmen, die das Reductionsproduct des Xanthons verlangt, allein die grosse Differenz im Schmelzpunkte, sowohl zwischen der ursprünglichen Substanz und Xanthon, als auch zwischen den Reductionsproducten beider, gestattet es mir nicht,

Digitized by Google

die Substanzen für Xanthon, respective Diphenylenoxydmethan anzusprechen.

Behandlung mit alkoholischem Kali.

1 *g* Substanz wurde mit 3 *g* Ätzkali und 3 *g* Alkohol 3 Stunden lang im Einschlussrohr auf 180° erhitzt, ganz analog der beim Xanthon von Graebe und Fer[1] gegebenen Vorschrift. Es entstand eine gelbrothe Lösung, in der auch ausgeschiedene Krystalle (wahrscheinlich des schwer in Alkohol löslichen Kalisalzes) beobachtet wurden. Der Rohrinhalt wurde mit heissem Wasser ausgespült und von der sich bildenden geringen röthlichen Trübung abfiltrirt. Nach dem Vertreiben des Alkohols wurde mit Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Abdunsten gelb gefärbte Öltropfen hinterliess. In Alkohol waren dieselben sehr leicht löslich und gaben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, was für den phenolartigen Charakter des gebildeten Körpers spricht (Methyl- oder Dimethyldioxybenzophenon), wofür übrigens auch die Löslichkeit in Alkali beweisend ist. Es wurde ein Hydrazon des gebildeten Körpers darzustellen versucht. Nach längerem Kochen der alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin wurde dieselbe in Wasser gegossen, wobei sich roth gefärbte, syrupöse Tropfen abschieden. Nach dem Entfernen des freien Phenylhydrazins (durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure) wurde abfiltrirt, gewaschen und in Alkohol gelöst. Beim Abdunsten desselben wurde nur ein sehr geringer Theil fest, die überwiegende Menge behielt die syrupartige Consistenz. Bei der geringen Quantität musste von einer Analyse abgesehen werden, doch konnte Stickstoff qualitativ nachgewiesen werden.

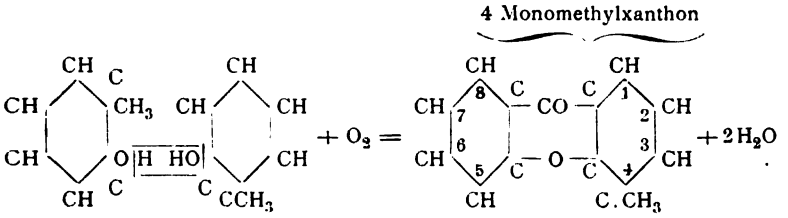
Kalischmelze.

Als geeignetes Mittel zur Entscheidung der Frage, ob Monomethyl- oder Dimethylxanthon vorlag, erschien das Verhalten der Substanz in der Kalischmelze. Bei günstigem Verlauf derselben wurden folgende Fälle vorausgesehen. Da in der

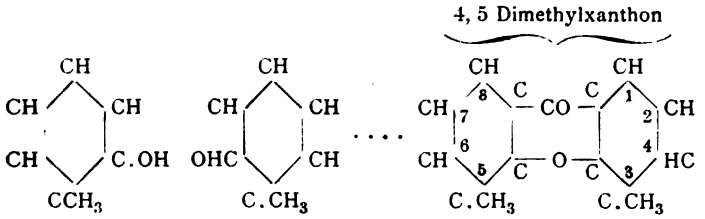
[1] Berliner Berichte, XIX, 2, 2607.

Digitized by Google

angewandten Substanz, *o*-Kresol, das Hydroxyl in *o*-Stellung zum Methyl sich befindet, konnte das entstandene Homologe des Xanthons wohl nur 4 Methylxanthon oder 4, 5 Dimethylxanthon sein, entsprechend folgendem Reactionsverlaufe:[1]

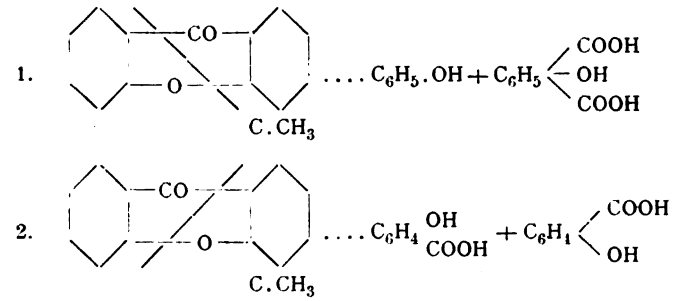


oder, in Analogie zum Vorgang der Xanthonbildung bei der Destillation von Phenol mit Bleioxyd, wo das bindende Carbonyl durch völlige Zerstörung eines Phenolringes entsteht:



Als Endproduct der Schmelze mit Ätzkali konnte ich demnach folgendes erwarten.

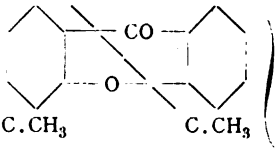
a) wenn Monomethylxanthon vorlag:

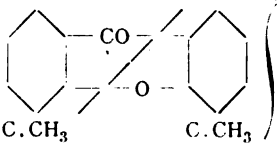


[1] Die Zahlenbezeichnungen 1 — 8 sind nach dem Graebe'schen Xanthonschema, Annalen, 254, 265 gewählt.

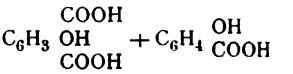
Digitized by Google

b) Wenn Dimethylxanthon vorlag:

1. 

2. 

vermöge der Symmetrie der Formel in beiden Fällen:



Es wäre demnach das Entstehen von Phenol entscheidend gewesen für das Vorhandensein von Monomethylxanthon, während Salicylsäure oder α-Oxyisophtalsäure in allen Fällen entstehen konnten.

Trotzdem es bei der geringen Menge Substanz, die ich für die Kalischmelze verwenden konnte (2·5 *g*), bereits im Vorhinein fast aussichtslos erschien, zu einem entscheidenden Resultat zu gelangen, habe ich nichtsdestoweniger dieselbe ausgeführt, als einziges Mittel, das zum Ziele führen konnte. Nach dem Ansäuern der Schmelze wurde sie mit Äther ausgeschüttelt, um sowohl Phenole, als Säuren in Lösung zu bringen. Der ätherische Extract wurde mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein dicker, braun gefärbter Syrup, der Phenolgeruch zeigte. Er war sehr schwer und nur zum Theil in Wasser löslich, zeigte mit Eisenchlorid eine äusserst schwache violette Färbung und gab mit Bromwasser eine geringe Fällung — Eigenschaften, die auf das Vorhandensein von kleinen Spuren Phenols hindeuten. Die geringe Menge machte jedoch eine genauere Untersuchung unmöglich. Aus der Sodalösung fällte Schwefelsäure einen geringen Niederschlag, der in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdunsten desselben hinterblieb ein braunes Öl, das, aus heissem Wasser umkrystallisirt, weisse Nadeln darstellte, die leicht im Dampfstrome übergingen und mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung (Salicylsäurereaction) gaben.

Wenn es mir daher, nach dem Vorangegangenen, nur mit bedingter Wahrscheinlichkeit gestattet ist, die von mir erhaltene

Digitized by Google

Substanz für Monomethylxanthon zu halten, findet anderseits leider keine Übereinstimmung ihrer Eigenschaften mit denen der bereits bekannten Methylxanthone statt.

Von den nach der Theorie möglichen vier Isomeren sind drei bekannt, und zwar:

1. das 3-Methylxanthon, mit dem Schmelzpunkte 176°, dargestellt von Weber;[1]

2. das 2-Methylxanthon, mit dem Schmelzpunkte 105°, dargestellt von Graebe und Fer;[2]

3. das 4-Methylxanthon, mit dem Schmelzpunkte 105°, dargestellt von Schöpff[3] aus *o*-Kresotinsäure-Phenylester.

Auch mit dem eventuell in Betracht kommenden 4—5-Dimethylxanthon konnte die Substanz nicht identificirt werden, da dasselbe nach Schopff,[4] der es aus *o*-Kresotinsäure-*o*-Kresylester gewonnen, den Schmelzpunkt 171—172° zeigt, während der Verflüssigungspunkt der neuen Substanz nicht über 162—163° gebracht werden konnte.

---

[1] Berliner Berichte, XXV, 1, 1745.
[2] Ebenda, XIX, 2, 2607.
[3] Ebenda, XXV, 2, 3643.
[4] Ebenda, XXV, 3643.

Digitized by Google

Über das aus dem Isobutyraldehyd entstehende Glycol und dessen Derivate

von

Adolf Franke.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Fossek berichtet in den Monatsheften für Chemie,[1] dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd neben Isobuttersäure das Diisopropyläthylenglycol entstehe. Aus diesem Glycol stellte er durch Behandeln mit Schwefelsäure einen um ein Molecül Wasser ärmeren Körper und dessen Polymeres dar, Verbindungen, deren Siedepunkt und empirische Zusammensetzung er feststellte.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Prof. Dr. Ad. Lieben stellte ich mir die Aufgabe, die Constitution dieser beiden Verbindungen zu bestimmen.

Zur Darstellung des Glycols[2] verwendete ich durch Polymerisation gereinigten Aldehyd; das alkoholische Kali wurde aus reinem Ätzkali und aus Alkohol, der durch Kalk entwässert war, hergestellt. Die Ausbeute an Glycol war, entsprechend der Angabe Fossek's, fast quantitativ.

Darstellung der beiden zu untersuchenden Körper.

Der Vorschrift gemäss, die Fossek und Swoboda[3] für die Darstellung des nieder siedenden Productes geben, wurde

---

[1] Bd. 1883, S. 663.

[2] Monatshefte für Chemie, 1883, S. 663.

[3] Monatshefte für Chemie, 1890, S. 392.

Digitized by Google

zu 12 *g* reinen Glycols concentrirte Schwefelsäure unter Eiskühlung so lange zugesetzt, bis sich alles gelöst hatte.

Die so erhaltene braunrothe, dicke Flüssigkeit wurde im dünnen Strahl und unter fortwährendem Schütteln in die 20fache Menge eiskalten Wassers gegossen, und das Ganze der Destillation unterworfen. Das mit den ersten Antheilen übergehende Öl wurde abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Es ging in annähernd gleicher Menge eine niedrigere Fraction von 120—122° und eine höhere von 260° bis 262° über.

Bei diesem Verfahren, welches nach der oben erwähnten Angabe nur das bei 120—122° siedende Öl, und zwar in guter Ausbeute, liefern soll (von 10 *g* Glycol 7 *g*), waren also beide Producte in sehr geringer Menge entstanden (von 12 *g* Glycol 3 *g* Öl). Zahlreiche Versuche, bei denen ich mich zum Theil genau an die angegebene Vorschrift hielt, theils kleine Veränderungen anbrachte, lieferten im Wesentlichen dasselbe Resultat wie oben.

Zur Aufklärung dieser mit den Angaben Fossek's und Swoboda's im Widerspruch stehenden Ergebnisse und, um zu sehen, was mit dem grössten Theil des Glycols bei der Einwirkung der Schwefelsäure geschehen sei, wurde der nach dem Abdestilliren des flüchtigen Öles bleibende Rückstand näher untersucht. Zunächst überzeugte ich mich durch Ausschütteln mit Äther, dass unverändertes Glycol in der Flüssigkeit nicht vorhanden sei.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure eine esterartige Verbindung gebildet habe. Daher wurde, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, die Flüssigkeit mit Bariumcarbonat versetzt und filtrirt. Das Filtrat hinterliess thatsächlich beim Abdampfen auf dem Wasserbad eine gelb gefärbte, amorphe Masse, welche die Bariumreaction zeigte und beim Erhitzen verkohlte, also vermuthlich das Bariumsalz eines sauren Esters des Glycols war. Zur näheren Untersuchung und zur Analyse war es nothwendig, dieses Salz in grösserer Menge und Reinheit darzustellen.

Digitized by Google

Darstellung des Bariumsalzes.

Zu 30 *g* fein gepulverten Glycols wurde Schwefelsäure unter sorgfältiger Kühlung sehr langsam — das Eintragen dauerte ungefähr 3 Stunden — zugesetzt, bis sich alles gelöst hatte, und die Lösung in Eiswasser eingetragen. Die trübe, gefärbte und nach Campher riechende Flüssigkeit wurde mit Äther gewaschen. In den Äther gingen geringe Mengen unveränderten Glycols, das nach Campher riechende Öl und die färbenden Verunreinigungen. Der jetzt farblose und klare Kolbeninhalt wurde mit Bariumcarbonat versetzt, auf dem Wasserbad erwärmt, filtrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde eingeengt und vom Bariumcarbonat, welches sich hiebei abgeschieden hatte, durch Filtration getrennt. Die so gewonnene, klare Flüssigkeit gab beim Abdunsten über Schwefelsäure seidenglänzende, farblose Nadeln, die zu federförmigen Gebilden vereinigt waren und vom ersten Krystallisationsantheil bis zum letzten reines glycolschwefelsaures Barium darstellten, wie die Analyse beweist.

Die ganze erhaltene Salzmenge (ungefähr 40 *g*) wurde durch fractionirte Krystallisation in drei annähernd gleiche Theile getheilt. Der erste und der letzte Theil wurden wieder fractionirt, und vom ersten die I. Fraction, vom letzten die letzte Fraction zur Analyse verwendet.

I. Fraction.

0·5815 *g* des zwischen Filterpapier abgepressten Salzes gaben beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum 0·0785 *g* Wasser ab.

0·3915 *g* krystallwasserhältiger Substanz gaben beim Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure 0·1345 *g* $BaSO_4$.

0·2635 *g* des über Schwefelsäure getrockneten Salzes, das im Kupferschiffchen gemengt mit Bleichromat und Kaliumbichromat der Analyse unterworfen wurde, gaben 0·1389 *g* H_2O und 0·3118 *g* CO_2.

Letzte Fraction.

1·5512 *g* des zwischen Filterpapier gepressten Salzes gaben beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum 0·1825 *g* H_2O ab.

Digitized by Google

0·4945 *g* des krystallwasserhältigen Salzes lieferten beim Abrauchen mit verdünnter Schwefelsäure 0·172 *g* $BaSO_4$.

0·6355 *g* krystallwasserhältigen Salzes gaben mit Soda und Salpeter geschmolzen, in Wasser aufgenommen und mit Bariumchlorid versetzt 0·4445 *g* $BaSO_4$.

0·2725 *g* des trockenen Salzes gaben bei der Elementaranalyse durch Glühen im Kupferschiffchen, gemengt mit Bleichromat und Kaliumbichromat 0·1447 *g* H_2O und 0·3224 *g* CO_2.

Auf 100 Theile:

	I. Fraction	Letzte Fraction	Berechnet auf $(C_8H_{17}O_2.SO_3)_2Ba$
C.....	32·27	32·27	32·66
H.....	5·84	5·91	5·80
Ba....	23·35	23·17	23·39
S.....	—	10·88	10·91
aq	13·45	11·77	

Auf 4 Molecüle Krystallwasser berechnen sich 10·92%, auf 5 Molecüle 13·29%.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und ist in Äther unlöslich. Beim Erhitzen auf 70—80° zerfällt es unter Verkohlung in Schwefelsäure und Bariumsulfat, wobei ein starker Geruch nach Campher auftritt. Beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) liefert es die beiden öligen Producte, ebenso beim Kochen mit Kalilauge oder beim Erhitzen mit Wasser auf 110° im zugeschmolzenen Rohre, während stark verdünnte Schwefelsäure (1 : 20) in der Siedehitze nur sehr langsam einwirkt.

Diese von der gestellten Aufgabe ziemlich abschweifende Untersuchung führte mich zwar zur Auffindung des nicht uninteressanten Zwischenproductes von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_{17}O_2.SO_3H$, auf dessen Constitution ich in einem späteren Theil der Arbeit zurückkommen werde, klärte aber den Widerspruch mit der Fossek'schen Angabe[1] bezüg-

[1] Monatshefte für Chemie, 1890, S. 392.

Digitized by Google

lich der Ausbeute nicht auf. Vielmehr zeigten die Zersetzungsversuche, die mit dem reinen Zwischenproduct angestellt wurden, dass es in keinem Falle gelingt, nur das nieder siedende Öl zu erhalten, sondern dass in allen Fällen beide Producte, und zwar in annähernd gleicher Menge entstehen.

Nachdem also das Verfahren mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte für die Darstellung des nieder siedenden Öles keinerlei Vortheile bot, wendete ich verdünnte Schwefelsäure in der Hitze an und verfuhr dabei folgenderweise.

In einem mit langem Rückflusskühler verbundenen Kolben wurde das Glycol mit der ungefähr 20fachen Menge verdünnter Schwefelsäure 1 Stunde lang gekocht und der Kolbeninhalt so lange der Destillation unterworfen, als noch Öl mit überging. Als Vorlage diente eine Bürette, so dass das übergehende Wasser leicht abgelassen werden konnte. Das schwach gelb gefärbte Öl wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium in zwei Fractionen von 120—122° und 260—264° zerlegt. Von 20 *g* Glycol erhielt ich $6^1/_2$ *g* vom nieder siedenden und 7 *g* vom höher siedenden Product.

Wie die Siedepunkte und die Analyse beweisen, sind diese beiden Fractionen identisch mit jenen, die Fossek erhalten hat.

Analyse:

I. 0·1595 *g* des bei 120—122° siedenden Öles gaben 0·1778 *g* H_2O und 0·4386 *g* CO_2.

II. 0·1935 *g* des bei 260—262° siedenden Productes gaben 0·2129 *g* H_2O und 0·5311 *g* CO_2.

Auf 100 Theile:

	I	II	Berechnet für $C_8H_{16}O$
C	74·98	74·96	75·00
H	12·38	12·23	12·50

Nach der Dampfdichte, die schon von einem der oben angeführten Autoren[1] bestimmt wurde, kommt dem nieder

[1] Monatshefte für Chemie, 1890, S. 392.

Digitized by Google

siedenden die empirische Zusammensetzung $C_8H_{16}O$, dem höher siedenden $C_{16}H_{32}O_2$ zu.

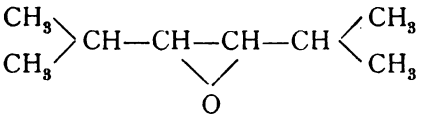
I. Das bei 120—122° siedende Product ist ein wasserhelles, leicht bewegliches Öl von betäubendem Camphergeruch, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältniss mischbar.

Zur Ermittlung der Constitution schien es vor Allem wichtig festzustellen, ob eine gesättigte Verbindung vorliege oder nicht.

Ungefähr $^1/_2$ *g* der Substanz wurde daher in Kältemischung mit kaltem Bromwasser versetzt. Schon der erste Tropfen bewirkte Braunfärbung, die auch beim längeren Stehen nicht schwand. Da demnach der Körper als gesättigt erkannt war, galt es nun noch zu untersuchen, in welcher Bindungsform das Sauerstoffatom im Molecül vorhanden sei. 2 *g* der Substanz wurden daher mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 130—140° erhitzt. Da, wie die Destillation des Röhreninhaltes zeigte, keine Einwirkung stattgefunden hatte, war die Abwesenheit einer Hydroxylgruppe erwiesen.

Der Sauerstoff konnte demnach nur in Keton-, Aldehyd- oder Oxydbindung vorliegen. Alle Versuche, ein Oxim oder Hydrazon darzustellen, lieferten aber ein negatives Resultat, daher war auch Keton- und Aldehydnatur ausgeschlossen.

Es blieb nur die Möglichkeit einer Oxydbindung übrig, und ich musste mit Rücksicht auf die Constitution des Diisopropyläthylenglycols dem Körper folgende Structurformel zuweisen:



Von einem so constituirten Körper, einem 1, 2-Oxyde, war zu erwarten, dass er Wasser addiren und Glycol zurückbilden werde.

4 *g* der Substanz wurden deshalb mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch 80 Stunden auf 130—140° erhitzt, es fand aber keinerlei Einwirkung statt.

Digitized by Google

Dieses Verhalten stand mit der von mir dem Oxyd zugeschriebenen Structur im Widerspruch. Eine andere Formel aber, welche meinen Versuchen entsprochen hätte und zugleich mit der Constitution, die Fossek dem Glycol zuschreibt, in Einklang zu bringen gewesen wäre, war nicht leicht denkbar, und so kam ich dazu, an der Fossek'schen Glycolformel zu zweifeln. Ich unterwarf daher zur Aufklärung dieser Frage das Glycol einer schonenden Oxydation.

Oxydation des Glycols.

Zu 20 *g* Glycol, die in 2 *l* Wasser gelöst waren, wurden 29 *g* Kaliumpermanganat (die auf 2 Atome Sauerstoff berechnete Menge), in der gleichen Menge Wassers gelöst, zugesetzt, und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Nach 3 Tagen war die Lösung entfärbt und zeigte schwach alkalische Reaction; zugleich war ein schwacher, campherähnlicher Geruch bemerkbar. Um bei der Oxydation etwa entstandene flüchtige Producte zu gewinnen, wurde die ganze Flüssigkeit sammt dem abgeschiedenen Braunstein der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Aus dem Destillat konnte ich durch wiederholtes Destilliren und schliesslich durch Aussalzen mit Pottasche ein in Wasser schwer lösliches Öl abscheiden, das später untersucht wurde.

Der Destillationsrückstand wurde durch Filtration vom Braunstein getrennt und das eingeengte Filtrat mit Schwefelsäure versetzt, wobei sich eine beträchtliche Menge Kohlensäure entwickelte. Nach dem Ausschütteln mit Äther und nach dem Verdunsten desselben verblieb eine weisse, krystallinische Substanz. Diese wurde aus Äther umkrystallisirt, wobei sie in kugeligen Aggregaten erhalten wurde, und, um sie von Feuchtigkeit und von anhängenden flüchtigen Fettsäuren, die sich durch den Geruch bemerkbar machten, zu befreien, über Schwefelsäure und festem Ätzkali im Vacuum zum constanten Gewicht getrocknet.

Die so gereinigte Substanz zeigte stark saure Reaction und den Schmelzpunkt 92°.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

Digitized by Google

I. 0·2688 *g* Substanz 0·2467 *g* H_2O und 0·5875 *g* CO_2.
II. 0·2203 *g* Substanz 0·196 *g* H_2O und 0·4808 *g* CO_2.

Auf 100 Theile:

	I	II	Berechnet auf $C_8H_{16}O_3$
H	10·19	9·89	10·00
C	59·62	59·52	60·00

Diese bei der Oxydation entstandene Oxysäure ist also nach Schmelzpunkt und Analyse identisch mit der von Fossek bei der Darstellung des Glycols in sehr geringer Menge erhaltenen.

Es war nun noch das bei der Oxydation gebildete flüchtige Öl zu untersuchen. Nachdem es, wie oben angegeben, von der wässerigen Schicht getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet war, wurde es wiederholt destillirt, wobei die Hauptmenge von 120—123° überging.

Analyse:

0·1076 *g* der Substanz gaben 0·1200 *g* H_2O und 0·2889 *g* CO_2.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet auf $C_7H_{14}O$
H	12·39	12·29
C	73·23	73·68

Die Analyse sowohl, als auch der Siedepunkt legten die Vermuthung nahe, dass der untersuchte Körper Diisopropylketon sei. Um über die Constitution sicheren Aufschluss zu bekommen, unterwarf ich ihn der Oxydation.

Oxydation des Körpers $C_7H_{14}O$.

0·9 *g* des bei 120—123° übergegangenen Öles wurden mit 2 *g* Kaliumbichromat, 4 *g* Schwefelsäure — ungefähr die auf 2 Atome Sauerstoff berechnete Menge — und 20 cm^3 Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch 8 Stunden auf 130° erhitzt, nach welcher Zeit das Bichromat vollständig reducirt war. Beim Öffnen der Röhre entwich ziemlich viel Kohlen-

Digitized by Google

säure, zugleich zeigte der Camphergeruch, dass ein Theil des Ketons unverändert geblieben war. Der Röhreninhalt wurde mit Pottasche neutralisirt und destillirt. Im Destillat konnte die Anwesenheit von Aceton durch die Jodoformreaction nachgewiesen werden. Im Destillationsrückstande verblieben, an Kali gebunden, die bei der Oxydation eventuell gebildeten Säuren. Sie wurden mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf destillirt und im Destillat mit einer gestellten Kalilauge neutralisirt. Durch partielles Ansäuern mit Schwefelsäure wurden drei Fractionen gewonnen, von denen die erste durch Absättigen mit Calciumcarbonat in das Kalksalz verwandelt wurde.

Bei der Kalkbestimmung lieferten 0·1360 *g* des im Toluolbad getrockneten Salzes 0·0343 *g* CaO.

Auf 100 Theile:

		Berechnet auf $(C_4H_7O_2)_2Ca$
Ca.....	18·84	18·69

Es war demnach bei der Oxydation neben Kohlensäure und Aceton Isobuttersäure entstanden, woraus sich mit Bestimmtheit ergibt, dass das bei der Oxydation des Glycols entstandene flüchtige Product das Diisopropylketon ist.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass dieses Keton durch Oxydation der gebildeten Oxysäure entstanden sei. Um dies festzustellen, wurden 2 *g* Oxysäure mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (auf 1 Mol. Säure 1 Atom Sauerstoff) in der Kälte behandelt. Nachdem sich die Lösung entfärbt hatte, konnte ich durch Destillation und Aussalzen des Destillates ein Öl abscheiden, welches sich durch Geruch und Siedepunkt (120—125°) als identisch mit dem Diisopropylketon erwies.

Durch diesen letzten Versuch ist erwiesen, dass die bei der Oxydation des Glycols erhaltene Oxysäure $C_8H_{16}O_3$ eine 2, 2, 4-Trimethylpentan-3-olsäure von der Structur:

$$COOH.C(CH_3)_2.CHOH.CH.(CH_3)_2$$

Digitized by Google

und daraus ergibt sich für das Glycol die Formel

$$CH_2OH.C.(CH_3)_2.CHOH.CH.(CH_3)_2;$$

es ist demnach ein 2, 2, 4-Trimethyl-Pentan-1, 3-diol.

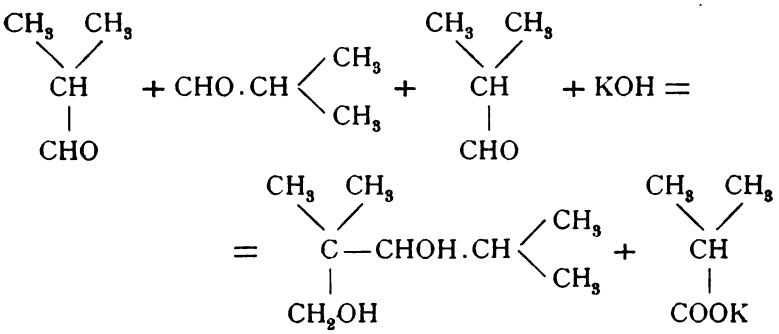
Die Oxydation des Glycols verläuft also, schematisch ausgedrückt, folgenderweise:

$$CH_2OH.C(CH_3)_2.CHOH.CH(CH_3)_2+2O =$$
$$= COOH.C(CH_3)_2.CHOH.CH(CH_3)_2+H_2O.$$

Aus dieser 1, 3-Oxysäure entsteht intermediär eine 1, 3-Ketonsäure, die in Kohlensäure und in Diisopropylketon zerfällt.

$$\overline{COOH}.C(CH_3)_2.CO.CH(CH_3)_2 =$$
$$= CO_2+(CH_3)_2.CH.CO.CH(CH_3)_2.$$

Es wirkt demnach das alkoholische Kali auf Isobutyraldehyd nicht so ein, wie es Fossek annimmt, sondern nach folgendem Schema:



Nachdem die Constitution des Glycols richtiggestellt war, nahm ich die Untersuchung des als Oxyd erkannten Körpers $C_8H_{16}O$ wieder auf und unternahm es, sein Verhalten bei einer schonenden Oxydation zu studiren.

Oxydation des Oxydes $C_8H_{16}O$.

Nach mehreren Vorversuchen, die ich mit geringen Mengen machte, verfuhr ich dabei folgendermassen. Zu $4^1/_2$ *g* der Substanz, die in 1 *l* verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) suspendirt

Digitized by Google

waren, wurde unter fortwährendem Schütteln Kaliumpermanganat in concentrirter wässeriger Lösung so lange zugesetzt, bis der scharfe charakteristische Geruch des Oxydes verschwunden war. Dazu benöthigte ich ungefähr 10 *g* Kaliumpermanganat. Da die Flüssigkeit sich bei der Oxydation erwärmte, wurde in Eiswasser gekühlt.

Nachdem die Lösung sich vollständig entfärbt hatte, was nach ungefähr dreistündigem Stehen der Fall war, unterwarf ich dieselbe, ohne den abgeschiedenen Braunstein zu entfernen, der Destillation mit Wasserdampf. Gleich mit den ersten Antheilen ging ein auf dem Wasser schwimmendes Öl über, das plötzlich zu langen prismatischen Krystallen erstarrte. Dieser erste Theil wurde gesondert aufgefangen, und die Destillation so lange fortgesetzt, als das übergehende Wasser noch saure Reaction zeigte. Der Destillationsrückstand wurde, um etwa entstandene, fixe Säuren zu erhalten, zunächst durch Einleiten von schwefliger Säure vom Braunstein befreit und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Äthers verblieb nichts, eine fixe Säure war demnach nicht entstanden. Die mit Wasserdampf übergegangenen Säuren wurden mit gestellter Natronlauge neutralisirt und durch fractionirtes Ansäuern mit Schwefelsäure in vier Fractionen getheilt. Die I. und III. Fraction wurden durch Kochen mit Silbercarbonat in das Silbersalz, die IV. Fraction durch Bariumcarbonat in das Bariumsalz übergeführt.

Bei der Analyse ergaben:

I. 0·3207 *g* Silbersalz 0·1932 *g* Ag, entspricht 60·42% Ag.
III. 0·4260 *g* Silbersalz 0·2655 *g* Ag, entspricht 62·32% Ag.
IV. 0·6795 *g* Bariumsalz 0·583 *g* $BaSO_4$, entspricht 51·01% Ba.

Die Salze waren vorher im Vacuum über Schwefelsäure, das Bariumsalz auch noch im Toluolbade zum constanten Gewicht getrocknet.

Für Isobuttersäure berechnet sich:

Ag . . . . . 55·35%
Ba . . . . . 44·07%

Für Essigsäure:

Ag . . . . . 64·68%
Ba . . . . . 53·7 %

Digitized by Google

Keiner der erhaltenen Werthe stimmt genau auf eine der zu erwartenden Fettsäuren, sie nähern sich aber den Werthen, die der Essigsäure entsprechen. Erwähnt zu werden verdient, dass die bei der III. und IV. Fraction gefundenen Werthe genau auf Dimethylmalonsäure stimmen, welche 62·43% Ag und 51·31% Ba verlangt und deren Entstehung bei der Oxydation nach der später aufgestellten Oxydformel sehr wahrscheinlich ist. Doch spricht anderseits die geringe Flüchtigkeit der Dimethylmalonsäure dagegen. Leider konnte ich, da ich Alles zur Analyse verwendet hatte, nicht mehr feststellen, ob ich verunreinigtes essigsaures Salz oder reines dimethylmalonsaures in den Händen hatte.

Ich schritt nun zur Untersuchung des mit Wasserdampf übergegangenen krystallinischen Körpers. Dieser wurde theils durch Filtration, theils durch Ausschütteln mit Äther aus der wässerigen Flüssigkeit gewonnen, zwischen Filterpapier abgepresst und zeigte sodann vollkommen neutrale Reaction. Da die Krystalle farblos waren und scharf bei 42° schmolzen, verwendete ich sie ohne weitere Reinigung, über Schwefelsäure getrocknet, zur Analyse:

I. 0·2283 *g* Substanz gaben 0·2010 *g* H_2O und 0·5627 *g* CO_2.
II. 0·2350 *g* Substanz gaben 0·2046 *g* H_2O und 0·5783 *g* CO_2.

Auf 100 Theile:

	I	II	Berechnet auf C_4H_7O
C	67·22	67·12	67·58
H	9·78	9·67	9·89

Eine Dampfdichte, die nach der Methode von Victor Meyer im Naphtalindampf ausgeführt wurde, gab folgende Resultate:

I. Gewicht der Substanz = 0·053 *g*.
Abgelesenes Luftvol. (feucht) = 10·2 cm^3.
Tension des H_2O-Dampfes = 22 *mm*.
Barometerstand bei 24½° = 748 *mm*.
Temperatur = 23°.

Digitized by Google

II. Gewicht der Substanz = 0·045 *g*.
Abgelesenes Luftvol. (feucht) = 8·8 cm^3.
Temperatur = 23°.
Tension des H_2O-Dampfes = 22 *mm*.
Barometerstand bei $24^1/_2°$ = 748 *mm*.

Daraus ergibt sich die Dichte, auf Luft bezogen:

I	II
4·63	4·74

und das Moleculargewicht:

I	II	Berechnet auf $C_8H_{14}O_2$
134	137	142

Der untersuchten Substanz kommt daher die empirische Zusammensetzung $C_8H_{14}O_2$ zu, sie ist also aus dem Oxyd $C_8H_{16}O$ durch Austausch von 2 Wasserstoffatomen gegen 1 Sauerstoffatom entstanden.

Der neue Körper ist in Wasser schwer, in Äther leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel schiesst er in langen, prismatischen, stark gerieften Krystallen an, er schmilzt, wie schon angegeben, scharf bei 42° und siedet unzersetzt bei 205° (corrig). Er zeichnet sich ferner durch einen schwachen campherähnlichen Geruch aus und verflüchtigt sich trotz seines relativ hohen Siedepunktes beim Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure sehr merklich.

Was die Constitution der Verbindung betrifft, so deuteten die empirische Formel sowohl, als auch die physikalischen Eigenschaften — der niedere Schmelzpunkt, die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und das unzersetzte Sieden — auf eine lactonartige Bindung hin. Bestärkt wurde ich in dieser Vermuthung durch das Verhalten, welches die Substanz gegen Kalilauge zeigte. Sie löste sich in derselben beim Erwärmen und der charakteristische Geruch verschwand. Beim Ansäuern trat der Geruch wieder auf. Daraufhin versuchte ich, ein Kalksalz herzustellen, wobei ich auf unerwartete Schwierigkeiten stiess. Zwei Versuche schlugen fehl wegen der geringen

Digitized by Google

Beständigkeit des entstehenden Kalksalzes. Dasselbe wird nämlich schon von Kohlensäure und auch beim Destilliren der wässerigen Lösung zersetzt. Bei einem dritten Versuch erhielt ich endlich das Salz auf folgende Weise:

Zu 1·52 *g* des Körpers $C_8H_{14}O_2$ wurde titrirtes Kalkwasser in einer solchen Menge zugesetzt, dass das vermuthliche Lacton im Überschusse war. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler wurde die Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther vom überschüssigen $C_8H_{14}O_2$ und durch Filtration von einer Trübung, die von abgeschiedenem kohlensauren Kalk herrührte, befreit und ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Bei allen diesen Operationen wurde der Zutritt von Kohlensäure aus der Luft möglichst vermieden. Erst nachdem die Flüssigkeit fast ganz abgedunstet war, schied sich das gesuchte Kalksalz als farblose, seidenglänzende, deutlich krystallinische Masse von faseriger Structur ab.

Bei der mit über Schwefelsäure getrockneter Substanz vorgenommenen Calciumbestimmung gaben 0·2400 *g* 0·0400 *g* CaO.

Auf 100 Theile:

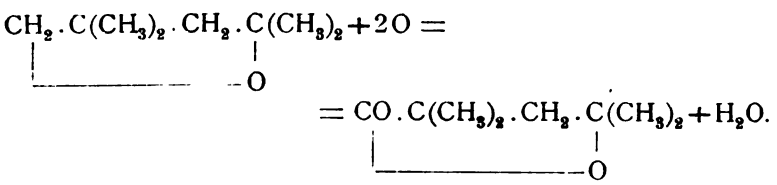
		Berechnet für $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$
Ca	11·89	11·17

Dieser etwas zu hohe Calciumgehalt deutet auf eine geringe Verunreinigung mit Calciumcarbonat hin, die mit Rücksicht auf die Darstellungsweise und bei der leichten Zersetzlichkeit des Salzes, wohl schwer vermieden werden kann.

Der untersuchte Körper $C_8H_{14}O_2$ erweist sich also durch sein Verhalten gegen Basen als das Lacton der Oxysäure $C_8H_{16}O_3$, welche demnach die Hydroxylgruppe in der γ-Stellung haben muss.

Da dieses 1, 4-Lacton durch Oxydation des Oxydes erhalten wurde, so liegt es nahe, daraus abzuleiten, dass dieses ein 1, 4-Oxyd sei:

Digitized by Google



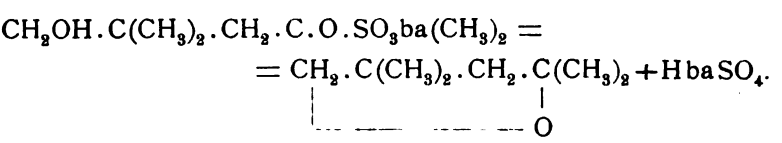
Es wäre also ersteres ein Tetramethyltetramethylenoxyd, das Lacton ist nach der Genfer Nomenclatur als 2, 2, 4-Trimethylpentan 1, 4-olid zu bezeichnen.

Im ersten Moment mag es befremden, dass aus dem 1, 3-Glycol, dessen Constitution nach meinen Untersuchungen zweifellos feststeht, ein 1, 4-Oxyd sich bildet. Wenn man aber die Structurformel des Glycols näher betrachtet, so sieht man die Möglichkeit einer Umlagerung unter Wasserabspaltung leicht ein.

Durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Glycol kann zunächst in der unten angegebenen Weise Wasser abgespalten werden, und an die intermediär entstehende, ungesättigte Verbindung sich Schwefelsäure so anlagern, dass die im Anfang der Arbeit besprochene Glycolschwefelsäure schon ein 1, 4-Derivat wäre:

$$CH_2OH.C(CH_3)_2.CH|\underline{OH}|.C|\underline{H}|(CH_3)_2$$
$$CH_2OH.C(CH_3)_2.CH:C(CH_3)_2$$
$$CH_2OH.C(CH_3)_2.CH_2.C(O.SO_3H).(CH_3)_2.$$

Nach dieser Constitution findet die leichte Zersetzlichkeit des Bariumsalzes — es zerfällt schon beim Erwärmen auf 60°, unter Bildung des 1, 4-Oxydes — befriedigende Erklärung. Diese Zersetzung würde folgenderweise verlaufen:



Es mag noch darauf hingewiesen werden, dass dieses 1, 4-Oxyd auch als ein Derivat des Tetrahydrofurans anzusprechen ist.

Digitized by Google

II. Das von 260—262° übergehende Product stellt ein fast geruchloses, schwach gelb gefärbtes Öl dar, welches sich in Wasser nicht löst, mit Alkohol und Äther aber in jedem Verhältniss mischbar ist.

Bei Ermittlung der Constitution schlug ich denselben Weg ein, wie bei dem nieder siedenden Producte, glaube, mich also bei deren Besprechung kurz fassen zu dürfen. Nachdem festgestellt war, dass die Verbindung eine gesättigte sei und durch Essigsäureanhydrid die Abwesenheit einer Alkohol-, durch Hydroxylamin die einer Keton- oder Aldehydgruppe erwiesen schien, blieb die Möglichkeit einer Oxyd-, respective Ätherbindung übrig.

Um einen positiven Beweis dafür zu erhalten, suchte ich das doppelte Molecül in zwei einfache zu spalten.

Durch Phosphorpentachlorid, das ich zunächst in obiger Absicht auf die zu untersuchende Substanz wirken liess, erhielt ich chlorhältige Producte, die sich trotz wiederholter Destillation, wobei sie sich theilweise zersetzten, nicht von einander trennen liessen. Nachdem also dieses Reagens keine zur Untersuchung geeigneten Spaltungsproducte geliefert hatte, hoffte ich durch rauchende Bromwasserstoffsäure solche zu erhalten. 8 *g* Substanz wurden daher mit der vierfachen der berechneten Menge (auf 1 Mol. $C_{16}H_{32}O_2$ 4 Mol. BrH) durch 8 Stunden auf 90—100° im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt. Das Öl färbte sich hiebei dunkelbraun, und sein Volumen vergrösserte sich. Nach dem Öffnen des Rohres wurde es von der Säureschicht abgehoben, mit geringen Mengen eiskalten Wassers vom anhaftenden Bromwasserstoff befreit und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vacuum destillirt, wobei sich Bromwasserstoff in grosser Menge abspaltete. Trotz wiederholter Destillation konnte kein constanter Siedepunkt beobachtet werden. Von der I. Fraction (60—100°) und der II. (115—125°) bestimmte ich den Bromgehalt nach Carius. Hiebei ergab sich:

Fraction 115—125° enthielt 43·17% Br.

Fraction 60—100° enthielt 39·32% Br.

Werthe, die sich den für den Körper $C_8H_{15}Br$ berechneten (41·89% Br) nähern, dessen Entstehung mit der Annahme einer ätherartigen Bindung im Einklang steht:

Digitized by Google

$$C_{16}H_{32}O_2 + 4HBr = 2C_8H_{16}Br_2 + 2H_2O$$
$$C_8H_{16}Br_2 = C_8H_{15}Br + HBr.$$

Während die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und rauchender Bromwasserstoffsäure nicht glatt verlief, also auch keinen sicheren Rückschluss erlaubte, gelang es, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) im geschlossenen Rohr auf 160° das höher siedende Product $C_{16}H_{32}O_2$ theilweise in das nieder siedende $C_8H_{16}O$ zu verwandeln, woraus sich mit Rücksicht darauf, dass auch der höher siedende Körper aus der Glycolschwefelsäure entsteht, wenn man für diese die γ-Stellung annimmt, folgende Constitution ergibt:

$$CH_2|\underline{OH}|.C(CH_3)_2.CH_2.C.O|\underline{SO_3H}|.(CH_3)_2 +$$
$$+(CH_3)_2CO|\overline{SO_3H}|.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2|\overline{OH}| =$$
$$= 2H_2SO_4 + CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\qquad\qquad\qquad\quad O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad (CH_3)_2C\ .\ CH_2\ .\ C(CH_3)_2CH_2,$$

also die eines Ditetramethyltetramethylendioxydes.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, am Schlusse dieser Mittheilung meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. Ad. Lieben, für die mir im Verlaufe der Arbeit freundlichst zutheil gewordenen Rathschläge den wärmsten Dank abzustatten.

Digitized by Google

Über o-Benzoylphenol

von

Dr. **Paul Cohn**

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

Durch später mitzutheilende Spaltungsversuche des Cyclophenylenbenzylidenoxyds[1] wurde ich veranlasst auch das Verhalten von Phenylindoxazen gegen Jodwasserstoffsäure zum Gegenstand weiterer Untersuchungen zu machen.

Von Anfang an schien es möglich, dass diese Säure ähnlich reducirend wirken könnte wie Natrium in alkoholischer Lösung und dass dabei *o*-Phenobenzylamin[2] entsteht, welches durch die stets in grossem Überschusse vorhandene Jodwasserstoffsäure in dieselben Endproducte wie bei der Behandlung des ringförmigen Körpers mit JH gespalten würde. Da indessen die Reaction nicht in der angedeuteten Weise verläuft und auch sonst etwas abweichend erscheint, so habe ich dieselbe näher untersucht.

Der Verlauf der Reaction war folgender:

20 *g* Phenylindoxazen werden mit 80—100 cm^3 rauchender Jodwasserstoffsäure ($D = 1{\cdot}70$) und etwa 10 *g* rothem Phosphor in ein Einschmelzrohr gebracht und im Paraffinbad auf 140—160° erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt die in Säuren

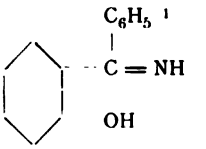
---

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Classe, Bd. CIV, Abth. II. b, April 1895.

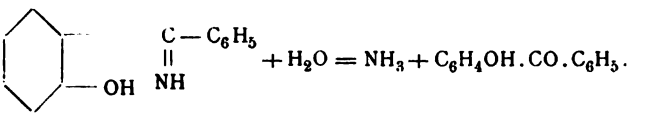
[2] Ebendaselbst, Bd. CIII, Abth. II. b, November 1894.

Digitized by Google

nicht lösliche Substanz zu erweichen, färbt sich rasch unter Jodausscheidung tief braun, und nach kurzer Zeit ist der ganze Röhreninhalt ebenso gefärbt. Nach weiteren 6—7 Stunden tritt allmälige Entfärbung ein, und die Bildung zweier Schichten wird bemerkbar. Die obere bildet ein dickes Öl, der untere Theil besteht aus Jodwasserstoffsäure und enthält keine organischen Substanzen, wohl aber Jodammonium. Sehr wahrscheinlich wird bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure der Ring aufgespalten, und bildet sich intermediär ein unbeständiges Dihydroproduct von folgender Zusammensetzung:

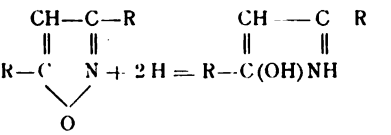


welches sich sofort mit Wasser in Ammoniak und *o*-Benzoylphenol umsetzt.



Diese Gleichung scheint auf den ersten Blick etwas befremdend. Wenn man Körperclassen in Betracht zieht, in deren Structurformel man aber gleichfalls eine Imidgruppe annimmt, wie z. B. die Amidine,[2] so bildet die vorliegende Reaction hiezu einen analogen Vorgang, da die letzteren sich mit Wasser geradeso umsetzen.

[1] Bei der Reduction der analog constituirten Isoxazole wird gleichfalls durch den sich anlagernden Wasserstoff eine Sprengung des Ringes zwischen dem Sauerstoff- und Stickstoffatom bewirkt.



Siehe Claisen, Berl. Ber. XXIV, S. 3912.

[2] Vergl. Pinner, Die Imidoäther und ihre Derivate. 1892, S. 152.

Digitized by Google

$$R-C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + H_2O = R.CO.NH_2 + NH_3.$$

Um alles Indoxazen der Reaction zuzuführen, empfiehlt es sich, eine etwas stärkere Säure (1·70) anzuwenden. Nach dem Öffnen wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Äthers versetzt man die so erhaltene Flüssigkeit mit einer annähernd berechneten Menge Natriumalkoholat[1] und erwärmt einige Zeit am Wasserbad unter fortwährendem Rühren. Die Masse erstarrt bald und bildet kleine, gelbe, verfilzte Nadeln. Man lässt dieselbe im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure so lange stehen, bis das Ganze hart geworden ist. Nach dem Zerkleinern wird in einem Soxlet'schen Extractionsapparat mit trockenem, möglichst alkoholfreiem Äther etwa $1^1/_2$ Stunden digerirt, bis das Gemenge erschöpft erscheint. (Der Zweck dieser Extraction war eine in Äther eventuell lösliche Verunreinigung zu entfernen.) Während des Digerirens, namentlich aber beim Abkühlen, fällt aus der ätherischen Lösung eine kleine gelbe Nädelchen bildende Substanz aus, die man rasch filtrirt, mit trockenem Äther auswäscht und sofort im Vacuum trocknet. Die Substanz ist in Lauge löslich und tritt hiebei eine charakteristische Gelbfärbung der Lösung ein, die auf Zusatz von Säure sofort verschwindet. Diese Verbindung stellt dann das Natriumderivat des *o*-Benzoylphenols[2] dar. Um hieraus letzteres zu isoliren, versetzt man eine wässerige Lösung der Natriumverbindung mit Salzsäure; nach dem Ausschütteln mit Äther etc. erhält man ein fast farbloses Öl, das sich als das

o-Benzoylphenol (o-Oxybenzophenon)

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO.C_6H_5 \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

[1] Man bereitet dasselbe, indem man circa 5 *g* metallisches Natrium in Alkohol löst und auf 250 cm^3 bringt.

[2] *p*-Benzoylphenol wurde bereits von Döbner, Ann. 210, 275 durch Behandeln von *p*-Amidobenzophenon mit salpetriger Säure dargestellt. Dasselbe zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzol und *p*-Oxybenzoesäure. — Siehe weiter Döbner und Stackmann, Berl. Ber. XI, S. 2268.

Digitized by Google

erwies; dasselbe ist im Wasser schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol, Äther, Eisessig u. dergl. In der Kälte wird es namentlich bei Gegenwart von geringen Mengen Äther rasch fest und bildet blättchenartige Krystalle, die scharf bei 36° schmelzen. Der Siedepunkt liegt sehr hoch. Im luftverdünnten Raume bei 560 *mm* geht die Substanz bei etwa 250° unzersetzt über.

Dieses Phenol hat einen scharfen eigenthümlichen Geruch. Wie schon erwähnt löst es sich in überschüssigen Alkalien mit gelber Farbe, nicht hingegen in kohlensauren Alkalien. Die Verbindungen mit Ca, Ba sind auch gelb gefärbt, im Wasser schwer löslich, doch scheinen alle diese Derivate mit Wasser leicht zu dissociiren. Von verdünnter Salpetersäure wird es in der Wärme heftig angegriffen. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen dasselbe in der Kälte leicht auf unter Bildung von leicht zersetzlichen explosiven Nitroderivaten. Mit Kalihydrat geschmolzen erhält man leicht Salicylsäure.

Die Analyse der Krystalle ergab folgende Werthe:

0·1637 *g* Substanz gaben 0·4710 *g* CO_2 und 0·0768 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2$	Gefunden
C.....	78·46	78·78
H	5·21	5·05

Der mit Äther extrahirte Rückstand wird mit Säure zersetzt und scheidet sich beim Aufnehmen mit Äther und Abdestilliren desselben in der Kälte als ein fester Körper aus, der im Schmelzpunkte sowie allen anderen Eigenschaften mit dem beschriebenen *o*-Benzoylphenol identificirt wurde.

Über *o*-Benzoylphenol liegen auch schon einige wenige, allerdings sehr dürftige Angaben[1] vor.

[1] Fritz Heiber gibt an (Ber. XXIV, S. 3685), dieses Keton (Schmelzpunkt 41°) als Nebenproduct bei der Einwirkung von Phenylchloroform auf alkalische Phenollösung erhalten zu haben; allerdings scheint seine Substanz nicht ganz rein gewesen zu sein, da die vollständig gereinigte scharf bei 36° schmilzt, weshalb er auch ihre Ketonnatur nicht charakterisiren konnte. — Siehe auch Fritz Heiber, Inauguraldissertation, Rostock, 1891.

Digitized by Google

Zur besseren Charakterisirung dieses Ketophenols habe ich noch einige Derivate dargestellt. Die meisten sind ziemlich gut beschaffen. Da dieses Phenol gleichzeitig auch Keton ist, so wurden nach beiderlei Richtungen Versuche gemacht.

Natriumverbindung

$C_6H_4(ONa)CO.C_6H_5$.

Die Darstellung ist bereits oben erwähnt. Die reine Substanz löst sich im Wasser erst auf Zusatz einer kleinen Menge Lauge. Durch starke Lauge findet Ausscheidung statt. Alkohol löst leicht, Äther schwer, doch kann man die Verbindung aus ersterem Mittel ganz gut umkrystallisiren; sie enthält Alkohol gebunden, der durch die Jodoformreaction nachgewiesen werden konnte, und zersetzt sich leicht beim Erhitzen.

0·3853 *g* Substanz gaben 0·1050 *g* Na_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_9NaO_2 + C_2H_6O$
Na.....	8·82	8·64

Bromderivat

$C_6H_2(OH)Br_2CO.C_6H_5$.

Wird eine alkoholische Lösung dieses Ketophenols mit einer solchen von Brom in Chloroform versetzt, so wird dasselbe unter Wärmeentwicklung absorbirt. Sobald freies Brom vorwaltet, lässt man einige Zeit stehen, verdunstet den grössten Theil des Chloroforms und fügt Alkohol hinzu. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, nach dem Abfiltriren und Waschen mit Alkohol erhält man prächtige, kleine, schwach grün gefärbte Nädelchen, die in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem löslich sind und aus diesem gut auskrystallisiren. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 126°. In Chloroform ist die Substanz leicht löslich, sie gibt mit Alkalien etc. Verbindungen.

Digitized by Google

0·4720 *g* gaben, mit Ätzkalk geglüht, 0·5005 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8Br_2O_2$
Br.....	45·12	44·97

Das gewöhnliche Phenol hat bekannterweise grosse Neigung, Trisubstitutionsproducte zu bilden. Da im vorliegenden Fall ein Wasserstoff durch Benzoyl vertreten ist, so findet der Eintritt von nur zwei Bromatomen leicht seine Erklärung.

Methyläther

$C_6H_4(OCH_3)CO.C_6H_5$.

Entsteht aus einer alkoholischen Kalilösung des Phenols und Jodmethyl bei 100°. Nach Entfernung des Alkohols wird die alkalische Lösung ausgeäthert und lässt dann ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das in Wasser und Alkalien unlöslich ist, sich in Alkohol, Äther etc. leicht löst und weder in der Kälte, noch bei wochenlangem Stehen fest wird.

Analyse:

0·1735 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·5060 *g* CO_2 und 0·0958 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2$
C.....	79·54	79·25
H	6·13	5·70

Benzoyläther

$C_6H_4(O.C_6H_5CO)CO.C_6H_5$.

Derselbe ist nach der Methode von Baumann-Schotten leicht darstellbar. Nach beendeter Reaction erhält man nach der Extraction mit Äther ein blassgelbes Öl, das alle Eigenschaften eines Äthers besitzt, mit Ausnahme von Wasser und Alkalien

Digitized by Google

in den gewöhnlichen Lösungsmitteln zerfliesslich ist und auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

0·1889 *g* Substanz gaben 0·5531 *g* CO_2 und 0·0825 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4O(C_7H_5O)_2$
C	79·85	79·47
H	4·79	4·63

Phenylhydrazon

$$C_6H_4OH.C.C_6H_5$$
$$\|$$
$$N—NH.C_6H_5$$

Dieses für den ketonartigen Charakter des *o*-Benzoylphenols wichtige Derivat erhält man, wenn man gleiche Gewichtstheile Phenylhydrazin mit dem Ketophenol einige Zeit auf etwa 150° erhitzt. An dem Entweichen von Wasser kann der Verlauf der Reaction leicht verfolgt werden. Nach dem Erkalten verdünnt man mit etwa der doppelten Menge Weingeist, wobei das Ganze nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt, der abfiltrirt und mit Weingeist ausgewaschen hinreichend rein ist. Im Wasser, Säuren und Alkalien ist das Hydrazon unlöslich, in kaltem Weingeist, Äther sehr schwer löslich, leichter in heissem Alkohol, Benzol. Aus ersteren Mitteln krystallisirt das Derivat in prächtigen, durchsichtigen, das Licht stark brechenden Prismen, die Neigung zur Sternbildung zeigen und bei 155° scharf schmelzen.

0·3001 *g* Substanz gaben nach Dumas bei 750 *mm* und 20° 26·9 cm^3 feuchten Stickstoff.

0·1615 *g* gaben bei der Elementaranalyse 0·4712 *g* CO_2 und 0·0849 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$
C	79·56	79·16
H	5·84	5·55
N	10·12	9·72

Digitized by Google

Die Bildung dieser beschriebenen Verbindung ist selbst bei Anwendung geringer Mengen Substanz leicht zu beobachten und erfolgt schon beim Kochen einer alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin. Man kann in Folge dessen die Anwesenheit kleiner Mengen des Ketons leicht erkennen.

Oxim

$$C_6H_4OH.C.C_6H_5$$
$$\|$$
$$NOH$$

Wie voraussichtlich wirkt auch Hydroxylamin auf dieses Keton in der bekannten Weise ein. Man operirt am besten, indem man die alkalische Lösung des Ketophenols mit einem Überschusse von Hydroxylaminchlorhydrat längere Zeit am Wasserbade digerirt, dann einige Zeit hindurch am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten und Neutralisiren mit Salzsäure erfolgt die Ausscheidung einer festen krystallinischen Verbindung, die aus Äther umkrystallisirt in Lauge löslich ist, die Fehling'sche Lösung nicht reducirt und im Capillarrohre bei 133—134° zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt.

0·1636 *g* Substanz gaben 0·4405 *g* CO_2 und 0·0798 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_2$
C	73·43	73·23
H	5·42	5·16

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. II. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

IV. SITZUNG VOM 6. FEBRUAR 1896.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 104 (1895): Abth. II. a, Heft VIII (October); Abth. III, Heft VIII—X (October—December).

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt den V. Band des im Wege des k. u. k. Ministeriums des Äussern eingelangten Werkes »Galileo Galilei«.

Herr Prof. J. Puluj an der deutschen technischen Hochschule in Prag übersendet acht Stück photographische Reproductionen von kathodischen Aufnahmen.

Herr Prof. Dr. Franz Streintz übersendet aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz einen vorläufigen Bericht: »Über eine elektrochemische Wirkung der Röntgen-Strahlen auf Bromsilber«.

Herr Dr. Eduard Richter, Professor an der k. k. Universität in Graz, übersendet die Abhandlung: »Geomorphologische Beobachtungen aus Norwegen« als wissenschaftliche Ergebnisse seiner mit Akademie-Subvention unternommenen Reise.

Herr Dr. Otto Biermann, Professor an der k. k. technischen Hochschule in Brünn, übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Eine Methode zur Herstellung nicht-analytischer Functionen einer complexen Variablen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine im mathematisch-physikalischen Seminare der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Herrn Oscar Singer:

Digitized by Google

»Über die wechselseitige Induction zweier auf eine Kugel gleichmässig gewickelter Windungslagen«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine Arbeit aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien »Über das Verhalten der Opiansäure und ihrer Ester gegen einige Aldehydreactionen«, von Dr. Rud. Wegscheider.

Digitized by Google

Über das Verhalten der Opiansäure und ihrer Ester gegen einige Aldehydreactionen

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Vor einem Jahre[1] habe ich Versuche zur völligen Sicherstellung der von mir[2] aufgestellten Formeln der isomeren Opiansäureester angekündigt. Da soeben eine Mittheilung von C. Liebermann[3] erschienen ist, welche den gleichen Gegenstand betrifft und deren Resultate mit meinen Formeln in Einklang stehen, theile ich im Folgenden einige Versuche über das Verhalten der Opiansäure und ihrer Ester gegen Aldehydreactionen mit.

I. Verhalten gegen Fuchsin und schwefelige Säure.

Das Reagens wurde zunächst bereitet, indem eine verdünnte Fuchsinlösung solange mit wässeriger schwefeliger Säure versetzt wurde, bis beim Schütteln Entfärbung eintrat.

Mit dieser Lösung gab eine wässerige Lösung von freier Opiansäure keine Rothfärbung, ebensowenig der Opiansäuremethyl-ψ-Ester, wenn er im festen Zustand mit dem Reagens geschüttelt wurde. Dagegen gab der wahre Methylester eine schwache Rothfärbung, wenn er im festen Zustand mit dem Reagens geschüttelt wurde; die Färbung verschwand wieder beim Stehenlassen. Lösungen des ψ-Esters in Propylalkohol wurden durch das Reagens ungefähr ebenso stark gefärbt, wie

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 150 (1895).

[2] Monatshefte für Chemie, *13*, 252 (1892).

[3] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *29*, 174 (1896).

Digitized by Google

der angewandte Propylalkohol, Lösungen des wahren Esters dagegen erheblich stärker.

Für eine zweite Versuchsreihe wurde das Reagens durch Auflösen von freiem Rosanilin in überschüssiger schwefeliger Säure bereitet. Freie Opiansäure gab jetzt in wässeriger Lösung oder in fester Form beim Schütteln mit dem Reagens schwache Rothviolettfärbung. Die isomeren Methylester wurden in fester Form mit dem Reagens geschüttelt; der ψ-Ester gab keine Färbung, der wahre Ester eine schwache rothviolette Färbung, und zwar etwas stärker als Opiansäure. Bei Anwendung eines sehr grossen Überschusses von schwefeliger Säure wird die Reaction undeutlich. Zum Vergleich wurde die Reaction auch mit Önanthol und Methylalkohol gemacht; beide Körper färbten stark, und zwar Önanthol violett, Methylalkohol rothviolett.

Der beobachtete Unterschied im Verhalten der isomeren Ester entspricht den von mir aufgestellten Formeln. Die geringe Intensität der Reaction beim wahren Ester, sowie der Umstand, dass die freie Opiansäure je nach der Beschaffenheit des Reagens sich bald wie der wahre, bald wie der ψ-Ester verhält, bestätigen jedoch die auch schon in anderen Fällen gewonnene Erfahrung, dass die Reaction gerade in schwierigeren Fällen nur von geringem Werth ist.

II. Verhalten gegen Diazobenzol-*p*-Sulfosäure.

Die Einwirkung von Diazobenzol-*p*-Sulfosäure und Natriumamalgam ist von Penzoldt und E. Fischer[1] zum Nachweis von Aldehyden empfohlen worden.

Eine Lösung von 0·25 *g* der Sulfosäure in 15 *cm*³ Wasser und etwas Kalilauge gab sowohl mit einer Lösung von Opiansäure in Kalilauge, als auch mit den in fester Form eingetragenen isomeren Methylestern nach Zusatz von etwas Kalilauge und vierprocentigem Natriumamalgam beim Stehen Rothfärbung, jedoch nicht mit violettem, sondern eher mit braunem Stich. Eine Controlprobe mit Traubenzucker gab eine viel stärkere Rothfärbung (ebenfalls ohne violetten Stich).

Bei einem zweiten Versuch wurden zuerst die festen Substanzen (Opiansäure, ihre beiden Methylester und Trauben-

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *16*, 657 (1883).

Digitized by Google

zucker) in die Eprouvetten gebracht, dann feste Diazobenzolsulfosäure und einprocentige Kalilauge hinzugefügt. Traubenzucker gab jetzt eine starke violettrothe Reaction, freie Opiansäure nur ganz schwache Färbung, die beiden Ester nichts. Nun wurde etwas vierprocentiges Natriumamalgam eingetragen. Jetzt gaben auch die Opiansäure und ihre Ester violettrothe Färbung. Die Reaction war bei der Opiansäure viel schwächer als sie beim Traubenzucker schon ohne Natriumamalgam war. Der wahre Ester reagirte etwas schwächer als Opiansäure, der ψ-Ester viel schwächer als der wahre Ester. Nach 20 Minuten bestanden noch die gleichen Intensitätsunterschiede, welche mit den Formeln der Ester in Einklang stehen. Dass beim ψ-Ester die Reaction nicht ganz ausbleiben würde, war wegen des freien Alkalis vorherzusehen.

III. Verhalten gegen Resorcin.

$2^1/_2$ *g* Resorcin wurden in 5 *cm*³ absoluten Alkohols gelöst. Die Lösung wurde in drei Theile getheilt und Opiansäure, beziehungsweise die beiden Methylester in fester Form hinzugefügt. Es wurde geschüttelt, bis die beiden Ester in Lösung gingen, je zwei Tropfen concentrirter Salzsäure hinzugefügt und vier Stunden stehen gelassen; dabei ging auch die Opiansäure in Lösung. Allmäliges Hinzufügen des sechsfachen Volums Wasser bewirkte keine Fällung.

Diese von Michael und Ryder[1] angegebene Reaction ist also (wenigstens unter den dort angegebenen Versuchsbedingungen) für Opiansäure unbrauchbar. Das in einer früheren Mittheilung[2] empfohlene Kochen nach dem Salzsäurezusatz war im Hinblick auf den Zweck dieser Versuche wegen der verseifenden, esterificirenden und umlagernden Wirkung der Salzsäure ausgeschlossen.

IV. Verhalten gegen Nitroprussidnatrium.

Das Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung ist von v. Bitto[3] als Reagens auf Aldehyde und Ketone empfohlen

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *20*, Rf. 505 (1887).

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *19*, 1389 (1886).

[3] Annalen der Chemie, *267*, 374.

Digitized by Google

worden, reagirt aber, wie schon Bitto angibt, nicht mit allen aromatischen Aldehyden.

Auch bei der Opiansäure und ihren Methylestern trat keine Färbung auf, weder, als ich ätherische Lösungen der Opiansäure und ihrer Ester mit 1 cm^3 einer 0·4 procentigen wässerigen Lösung von Nitroprussidnatrium schüttelte und dann wenig Kalilauge zusetzte, noch bei Anwendung wässeriger Lösungen der Opiansäure und des wahren Esters oder alkoholischer Lösungen der beiden Ester.

V. Verhalten gegen Brenztraubensäure und β-Naphtylamin.

Die genannten Substanzen wirken nach Doebner[1] auf Aldehyde unter Bildung von Alkyl-β-Naphtocinchoninsäuren ein. Opiansäure reagirt jedoch in ätherischer Lösung mit dem β-Naphtylamin allein. Das gleiche Resultat hat soeben auch Liebermann[2] bei Anwendung alkoholischer Lösungen erhalten.

Als ich 0·7 *g* Brenztraubensäure, 1·14 *g* β-Naphtylamin und 1·75 *g* Opiansäure mit Äther vier Stunden kochte, blieb das von Liebermann beschriebene Opiansäure-β-Naphtylamid (1·2 *g*) ungelöst. Es wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die beigemengte unveränderte Opiansäure (0·5 *g*) blieb in Form des ψ-Esters in der Mutterlauge.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1661 *g* lufttrockene Substanz änderten bei 100° ihr Gewicht nicht; bei der Verbrennung gaben sie 0·4373 *g* CO_2 und 0·0793 *g* H_2O.

II. 0·0941 *g* Substanz lieferten 0·2469 *g* CO_2 und 0·0451 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{17}O_4N$
C	71·82%	71·57%	71·64%
H	5·32%	5·34%	5·08%

Der Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *27*, 352 (1894).

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *29*, 175 (1896).

Digitized by Google

Den Schmelzpunkt gibt Liebermann zu 213° an. Ich habe ihn bei wiederholtem Umkrystallisiren der rein weissen Substanz constant bei 207—207½° gefunden. Die Differenz dürfte auf verschiedene Schnelligkeit des Anheizens zurückzuführen sein, da die Substanz im Capillarrohr von 225° an starke Zersetzung zeigt; wahrscheinlich beginnt die Zersetzung in geringerem Masse schon unterhalb des Schmelzpunktes, worauf auch die einige Grade unter dem Schmelzpunkt eintretende Gelbfärbung hinweist.

Der Liebermann'schen Beschreibung möchte ich noch hinzufügen, dass die Substanz in Äther und heissem Wasser fast unlöslich ist. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau und scheidet beim Erkalten Schüppchen (unter dem Mikroskop längliche Rhomboide) ab. In kalter Kalilauge löst sich die Substanz langsam auf.

Die bei dem Versuch erhaltene ätherische Lösung enthielt α-Methyl-β-Naphtocinchoninsäure (0·6 *g*), welche nach Doebner[1] bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf Naphtylamin entsteht. Die Säure wurde aus 50procentigem Weingeist umkrystallisirt. Sie schmolz dann bei 290° unter lebhafter Zersetzung; Doebner gibt 310° an. Die Differenz dürfte ebenfalls auf die verschiedene Schnelligkeit des Erhitzens zurückzuführen sein. Meine Substanz enthielt ein Molekül Krystallwasser, was von Doebner nicht angegeben wird. Das Krystallwasser entweicht schon bei längerem Stehen im Exsiccator.

0·2169 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0155 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_2.H_2O$
H_2O	7·15%	7·06%

0·2014 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·5591 *g* CO_2. Die Wasserbestimmung verunglückte.

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *27*, 353 und 2020 (1894).

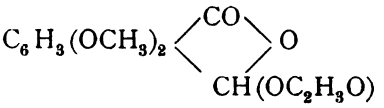
Digitized by Google

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_2$
C	75·73%	75·93%

Das Verhalten der isomeren Opiansäureester gegen β-Naphtylamin ist von Liebermann[1] untersucht und mit meinen Formeln in Einklang gefunden worden.

VI. Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

Bei dieser Reaction wird die Opiansäure nach Liebermann und Kleemann[2] in Acetylopiansäure



verwandelt, während Opiansäure-ψ-Ester unverändert bleibt. Aus dem wahren Opiansäureester lässt sich mit dieser Reaction etwas Mekoninessigsäure gewinnen, wie ich bereits kurz mitgetheilt habe.[3]

4 *g* Opiansäuremethylester vom Schmelzpunkt 80—82° wurden mit 4 *g* geschmolzenem Natriumacetat und 21 *g* Essigsäureanhydrid vier Stunden gekocht und nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Auflösung und nachfolgender Trübung versetzt. Nun krystallisirte ein Theil der organischen Substanz aus; eine weitere Menge wurde durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Beim Umkrystallisiren aus Äther erwies sich die Hauptmenge als unveränderter Opiansäureester. In den Mutterlaugen blieb ein Gemenge, welches beim Behandeln mit Benzol unreine Mekoninessigsäure ungelöst liess; aus der Benzollösung wurde durch fractionirte Fällung mit Petroläther zuerst noch Mekoninessigsäure, später Opiansäureester ausgefällt. Die Mekoninessigsäure wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie schmolz dann bei 161—162° (statt 167°). Wegen der geringen Menge (0·15 *g*) wurde von weiterer Reinigung abgesehen. Die Lösung des Ammonsalzes gab entsprechend

[1] L. c. S. 176 und 182.

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *19*, 2287 (1886).

[3] Monatshefte für Chemie, *13*, 264 (1892).

Digitized by Google

den Angaben von Liebermann und Kleemann[1] mit Kupfersulfat und Silbernitrat Niederschläge, welche sich in der Hitze lösten und beim Erkalten wieder auskrystallisirten; ebenso gab Bleiacetat eine Fällung.

Das Silbersalz wurde analysirt.

0·1446 *g* lufttrockenes Salz änderten weder im Vacuum über Schwefelsäure, noch bei 100° ihr Gewicht und gaben 0·0422 *g* Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_6Ag$
Ag.....	29·2%	30·1%.

Liebermann und Kleemann fanden 29·6 und 29·4%.

Die Bildung der Mekoninessigsäure aus Opiansäureester verläuft wahrscheinlich in zwei Phasen. Zuerst wird durch Anlagerung von Essigsäure an die Aldehydgruppe der saure Methylester der Opianylessigsäure

$$C_6H_2(OCH_3)_2(COOCH_3)(CHOH-CH_2COOH)$$

gebildet. Dieser Ester spaltet nicht Wasser (unter Herstellung einer Doppelbindung), sondern wegen der grossen Tendenz zur Bildung des Lactonringes Methylalkohol ab:

$$C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}COOCH_3\\CHOH-CH_2COOH\end{cases} =$$

$$= CH_4O + C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}CO\\O\\CH-CH_2COOH.\end{cases}$$

Mekoninessigsäure.

Diese Auffassung wird durch eine Beobachtung von Liebermann und Kleemann[2] gestützt; diese Forscher haben aus dem neutralen Silbersalz der Opianylessigsäure mit Jodmethyl nicht den zugehörigen Dimethylester, sondern den Methylester der Mekoninessigsäure erhalten.

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *19*, 2290 (1886).

[2] L. c. S. 2292.

Digitized by Google

VII. Verhalten bei der Reduction.

Die Opiansäure wird bekanntlich durch Reductionsmittel in Mekonin übergeführt. Es schien nicht ganz ausgeschlossen, dass die ψ-Ester wegen der Umänderung, welche die Aldehydgruppe bei ihrer Bildung erleidet, anders reagiren würden. Der Versuch hat diese Erwartung nicht bestätigt.

1·2 *g* Opiansäuremethyl-ψ-Ester wurden in 6 *cm*³ Eisessig durch gelindes Erwärmen gelöst und mit 2 *g* Zinkstaub ³/₄ Stunden gekocht; dann wurde filtrirt. Die Lösung schied beim Erkalten eine geringe Menge eines bei 235—239° schmelzenden weissen, in Wasser und verdünnter Kalilauge unlöslichen Körpers ab, der nicht weiter untersucht wurde. Aus dem Filtrat konnten durch Wasserzusatz 0·55 *g* Mekonin gewonnen werden. Unveränderter ψ-Ester war nicht nachweisbar.

VIII. Verhalten gegen Hydroxylamin.

Nach Liebermann[1] werden sowohl Opiansäure als auch ihr ψ-Ester durch Hydroxylaminchlorhydrat in Opianoximsäureanhydrid übergeführt. Auch der wahre Opiansäureester geht unter Verseifung in den gleichen Körper über.

1³/₄ *g* Methylester wurden mit 0·65 *g* Hydroxylaminchlorhydrat, 5 *cm*³ Alkohol und 1·2 *cm*³ Wasser in der Kälte geschüttelt, bis nach einer Viertelstunde Lösung eintrat. Über Nacht erstarrte die Lösung zu einem weissen Krystallbrei, der abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wurde. Das erhaltene Opianoximsäureanhydrid schmolz bei 106¹/₂—107¹/₂°. Ob die Abweichung von der Angabe Liebermanns (114—115°) auf eine geringe Verunreinigung meiner Substanz oder auf langsameres Erhitzen zurückzuführen ist, lasse ich dahingestellt. Im Übrigen stimmen meine Beobachtungen mit denen Liebermann's überein. Beim Schmelzen trat vorübergehend Rothfärbung, dann unter heftiger Reaction neuerdings Erstarrung ein; der zweite Schmelzpunkt lag bei 219—221°. Die Substanz krystallisirte in Nadeln und löste sich in Kalilauge, aber nicht in kaltem Ammoniak. Hinzu-

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *19*, 2923 und 2926 (1886).

Digitized by Google

zufügen wäre, dass das Opianoximsäureanhydrid auch in Chloroform leicht löslich ist und daraus durch Petroläther gefällt werden kann.

Die Zusammensetzung meines Präparates wurde durch eine Methoxylbestimmung geprüft.

0·2061 *g* Substanz gaben 0·4644 *g* AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_3NO_2(OCH_3)_2$
OCH_3	29·76%	29·95%.

Ob unter anderen Versuchsbedingungen die Verseifung des Esters vermieden werden kann, habe ich nicht untersucht.

IX. Verhalten gegen Phenylhydrazin.

Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Opiansäure ist von Liebermann[1] untersucht worden. Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die isomeren Methylester der Opiansäure hat Herr Dr. H. Strache mit Hilfe der von ihm ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffes[2] untersucht; er hatte die Güte, mir die Resultate behufs Veröffentlichung mitzutheilen.

Der wahre Opiansäuremethylester ergab in der Kälte 6·8%, eine Viertelstunde erhitzt 7·5% Carbonylsauerstoff berechnet 7·14%). Der ψ-Methylester ergab dagegen in der Kälte nur 0·2% Carbonylsauerstoff. Beim Erwärmen dagegen reagirt er auch mit Phenylhydrazin, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Dauer des Erwärmens in Minuten ...	5	15	45
Procente Carbonylsauerstoff	4·3%	5·5%	6·4%

In der Kälte verhalten sich also die isomeren Ester vollkommen entsprechend den ihnen zugeschriebenen Formeln, indem nur der wahre Ester die dem Vorhandensein einer Aldehydgruppe entsprechende Carbonylzahl gibt. In der Hitze zeigt

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *19*, 764 (1886).

[2] Monatshefte für Chemie, *12*, 524 (1891) und *13*, 299 (1892).

Digitized by Google

sich, wie ich schon einmal erwähnt habe,[1] ein Unterschied in der Geschwindigkeit der Einwirkung. Eine verschiedene Reactionsgeschwindigkeit der beiden Ester ist auch von Liebermann[2] bei der Einwirkung des Semicarbazids beobachtet worden.

Was den qualitativen Verlauf der Reaction anbelangt, so hat Herr Dr. Strache beim ψ-Ester keine Hydrazonausscheidung beobachtet. Beim wahren Ester schied sich ein Hydrazon aus; sein Schmelzpunkt lag bei der Bereitung in der Kälte bei 128—154°, durch viertelstündiges Erhitzen bei 151—156°.

Zusammenfassung.

Zu den früher[3] von mir angeführten Gründen, welche für die aufgestellten Formeln der isomeren Opiansäureester sprechen, sind noch in erster Linie das Verhalten gegen Phenylhydrazin, sowie nach Versuchen Liebermann's das Verhalten gegen β-Naphtylamin und Semicarbazid, in zweiter Linie das Verhalten gegen fuchsinschwefelige Säure, Diazobenzol-*p*-Sulfosäure und vielleicht auch das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat hinzuzufügen. Da somit die Constitution der Opiansäureester genügend feststeht, ist eine Überprüfung der Beobachtungen Stabil's über die Ester der Phtalaldehydsäure wünschenswerth.

Die Aldehydreactionen mit Resorcin und mit Nitroprussidnatrium versagen bei der Opiansäure und ihren Estern; auch die anderen oben erwähnten Farbenreactionen sind hier von geringem Werth.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 150 (1895).

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *29*, 179 (1896).

[3] Monatshefte für Chemie, *16*, 149 (1895).

Digitized by Google

V. SITZUNG VOM 13. FEBRUAR 1896.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. 16 (1895), Heft X (December).

Herr Regierungsrath Dr. J. M. Eder, Director der k. k. Lehranstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, dankt für die ihm zur Beschaffung von Hilfsmitteln zu seinen Untersuchungen der verschiedenen Spectren des Argons bewilligte Subvention.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt als weitere Fortsetzung seiner photographischen Mondvergrösserungen nach Original-Negativen des Lick-Observatoriums und der Pariser Sternwarte (von Loewy und Puiseux) 10 Mondlandschaften.

Herr Prof. Dr. J. Puluj übersendet zu den bereits vorgelegten photographischen Reproductionen von kathodischen Aufnahmen eine weitere unter seiner Leitung im physikalischen Cabinet der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag bewerkstelligte Aufnahme, und zwar die Photographie eines todten Kindes von neun Tagen.

Ferner übersendet Herr Prof. Puluj eine Abhandlung: »Über die Entstehung der Röntgen'schen Strahlen und ihre photographische Wirkung«.

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Dr. Emanuel Pochmann in Linz a. D. vor: »Über zwei neue physikalische Eigenschaften der atmosphärischen Luft und deren Bedeutung für die Wärmemechanik wie für die gesammte Energetik«.

Das w. M. Herr Prof. K. Grobben überreicht eine im II. zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien von dem

Digitized by Google

Assistenten dieses Institutes Dr. Franz Werner ausgeführte Arbeit: »Über die Schuppenbekleidung des regenerirten Schwanzes bei Eidechsen«.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner von Marilaun berichtet über das Vorkommen der Manna-Flechte *(Lecanora esculenta)* in Griechenland.

Das w. M. Herr Hofrath V. v. Ebner überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung, betitelt: »Weitere Versuche über die Umkehrung der Doppelbrechung leimgebender Gewebe durch Reagentien«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine aus seinem Laboratorium hervorgegangene Arbeit: »Über die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Isovaleraldehyd«, von Leopold Kohn.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine von Herrn A. Reich im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Untersuchung, betitelt: »Synthetische Versuche in der Topasreihe«.

Digitized by Google

Über die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Isovaleraldehyd

von

Leopold Kohn.

Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben in Wien.

Versuche zur Darstellung eines »Diisobutylglykols«.

Vor etwa zehn Jahren hat Fossek[1] durch die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Isobutyraldehyd ein Product erhalten, das er als Diisopropyläthylenglykol ansprach, seither mit Swoboda[2] diese Reaction auf Gemenge von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden ausgedehnt, wodurch er zu »gemischten Glycolen« gelangte. Um zu prüfen, ob diese Synthese einer Verallgemeinerung fähig sei, unternahm ich es, einer Anregung des Herrn Hofrathes Lieben folgend, das nächste Homologe des Isobutyraldehyds, das Valeral, in diesem Sinne zu untersuchen, um so vielleicht zu dem »Diisobutylglykol« zu gelangen, das Swoboda und Fossek aus einem Gemenge von zwei Molecülen Valeral und ein Molecül Isobutyraldehyd nicht erhalten konnten.

Den Isovaleraldehyd bereitete ich nach mannigfachen ungünstig verlaufenden Versuchen mit den älteren Angaben von Kolbe und Guthrie[3] und Parkinson[4], den Methoden folgend, die Lieben und Zeisel, sowie Fossek für die Darstellung der Aldehyde ausgearbeitet haben, dabei auf einen freundlichen

[1] Monatsheft für Chemie, IV, 660, ff.

[2] Ebenda, XI, 383, ff.

[3] Annalen 109, 296.

[4] Annalen 90, 114.

Digitized by Google

Rath Prof. Zeisel's Natriumbichromat statt des Kalisalzes in Anwendung bringend,[1] auf folgende Weise:

Je 200 *g* Isoamylalkohol (Siedepunkt 130—132°, sehr schwache optische Activität) werden zum beginnenden Sieden erhitzt, dann in den mit absteigendem Kühler verbundenen Kolben ein kaltes Oxydationsgemisch, das für die Hälfte Alkohol berechnet ist, und zwar 114 *g* Natriumbichromat, 148 *g* Schwefelsäure und etwa 350 *g* Wasser ziemlich rasch zutropfen gelassen. Nach dem Eintragen (circa $^1/_2$ Stunde) wird noch eine weitere Viertelstunde erhitzt. Es ist hiebei fortwährend mit Wasser ein Öl abdestillirt, das aus Aldehyd und unverändertem Alkohol besteht. Nach der Trennung vom Wasser werden die Destillate mehrerer Operationen einer wiederholten fractionirten Destillation mit dem Glinsky'schen Dephlegmator unterzogen, wodurch sich ein bei 90—94° siedender Antheil (reiner Valeraldehyd) von einem bei 130—132° siedenden (Isoamylalkohol) trennen lässt. Eine Abscheidung oder Reinigung mittelst Bisulfits hat sich als äusserst unpraktisch erwiesen.

Um Valeral zu Diisobutylglykol zu condensiren, verfuhr ich zunächst ganz nach der von Fossek gegebenen Vorschrift, indem ich in eine 13·5 % alkoholische Kalilösung Valeral einfliessen liess, wobei ich das Verhältniss drei Molecüle Isovaleraldehyd auf ein Molecül Ätzkali in Anwendung brachte. Das Reactionsproduct, welches sich hiebei unter Erwärmung und Gelbfärbung des Gemisches gebildet hatte, wurde zwölf Stunden stehen gelassen, dann das überschüssige Kali mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt und nach Zusatz von Wasser das Reactionsproduct mittelst Äther von der wässerigen Lösung getrennt. Nach Entfernen des Äthers wurde das Product, ein gelb gefärbtes, stark riechendes, bewegliches Öl, im Vacuum von anhaftendem Äther, Alkohol und Wasser befreit und schliesslich einer Fractionirung unterzogen.

Zunächst war aus dem Verbleiben eines Überschusses an Kali zu ersehen, dass die Reaction nicht ganz nach dem von

[1] Gleichfalls Natriumbichromat geben in einer kürzlich veröffentlichten Darstellungsmethode Bouveault und Rousset an. Bull. soc. ch. [3], 11, 300; Berichte 1894, R. 470.

Digitized by Google

Fossek angegebenen Schema verlaufen sei, das eine vollständige Neutralisation des angewandten Kalis durch die entstehenden Säuren erheischt, wie er dies auch stets bei seinen Condensationsprocessen bestätigt fand. Es hat sich zwar auch in diesem Falle ein Theil des Aldehyds zur Säure oxydirt, die sich aus der vom Reactionsproducte befreiten, wässerigen Lösung leicht durch Übersättigung mit Schwefelsäure und Abdestilliren mit Wasserdämpfen isoliren liess und sich durch Überführung in Baryumsalz als Isovaleriansäure erwies:

I. 0·2565 *g* des im Vacuum in dünnen Blättchen krystallisirt erhaltenen Salzes verloren im Toluolbad 0·0065 *g* Wasser.

II. 0·2500 *g* des trockenen Salzes gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0·1711 *g* Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ba+{}^1/_2H_2O$
Krystallwasser . .	2·53	2·58 %
Ba	40·22	40·41 %

Jedoch stellt, wie mich ein quantitativer, bei Abschluss von Luft durchgeführter Condensationsversuch lehrte, die Bildung der Säure einen nebensächlichen Vorgang dar, es gehen kaum 7 % des angewandten Aldehydes in Säure über.

Was nun das ölige Reactionsproduct selbst anlangt, so ergab es bei der Destillation im Vacuum keine Fraction, in der man das Glykol hätte vermuthen können, das nach Analogie mit den vielen anderen von Fossek dargestellten Glykolen einen Siedepunkt von 160° im Vacuum zeigen, bei der Abkühlung erstarren und mit Wasserdämpfen sich als nicht flüchtig hätte erweisen müssen. Vielmehr erhielt ich zwei in ihren Eigenschaften von dem Glykol durchaus verschiedene Hauptproducte, deren nähere Beschreibung ich unten geben werde.

Da mich verschiedene, in analoger Weise unternommene Versuche zu den ganz gleichen Resultaten führten, beschloss ich nun, die Versuchsbedingungen zu ändern, indem ich bald das alkoholische Kali in den Valeral einfliessen liess, bald nach Fosssek's Methode verfuhr, manchmal die in Reaction zu

Digitized by Google

setzenden Substanzen sehr langsam zutropfen liess, bald in sehr grossen Portionen schnell eintrug. Auch die Versuchstemperatur wurde in den weiten Grenzen eines Arbeitens unter Eiskühlung und eines langen Kochens des Reactionsgemisches am Rückflusskühler variirt, ebenso auch vielfach die Concentration der alkoholischen Kalilösung. Endlich wurde auch die absolute Menge des in Reaction zu setzenden Kalis, da ja, wie oben erwähnt, der weitaus grösste Theil unverändert bleibt, bei einigen Versuchen bedeutend reducirt.

Bei allen diesen Operationen erhielt ich stets neben wenig Isovaleriansäure die oben erwähnten zwei Hauptproducte der Condensation in wechselnder relativer Menge, daneben einmal mehr, einmal weniger eines harzigen, hochsiedenden Rückstandes, nie aber ein »Diisobutylglykol«, so dass ich mich wohl zu der Behauptung berechtigt erachte, dass der Isovaleraldehyd, analog dem Isobutyraldehyd, mit alkoholischem Kali behandelt, kein Glykol liefert.

Wenn nun die Reaction des alkoholischen Kalis in dem vorliegenden Falle nicht zu einem Reductionsproducte des Valeraldehyds geführt hatte, so durfte man Condensations- oder Polymerisationsproducte anzutreffen erwarten. Über solche liegen bereits ziemlich viele Angaben vor:

Fittig hatte 1861[1] Kalk auf Valeral wirken lassen und hiebei neben einer Spaltung desselben in Amylalkohol und Valeriansäure die Bildung dreier Körper beobachtet, denen er die Formeln $C_6H_{12}O$, $C_7H_{14}O$ und $C_8H_{14}O$ zuertheilte. Beilstein und Rieth[2] hatten 1863 durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Valeral ein Product erhalten, das sie nach Eigenschaften und Analyse für identisch mit dem $C_8H_{14}O$ Fittig's ansahen, für das sie aber die Formel $C_{10}H_{18}O$ für wahrscheinlicher erklärten. 1864 begann Borodine seine Untersuchungen über das Valeral, die ihn zuerst[3] (bei der Einwirkung des metallischen Natriums auf denselben) zu einem hochsiedenden Conden-

---

[1] Annalen 117, 68.

[2] Ebenda 126, 242.

[3] J. pr. Ch. 93, 413.

Digitized by Google

sationsproducte $(C_{10}H_{18}O)_n$ und zu dem Alkohol $C_{10}H_{22}O$ führten, den er später[1] als Isocaprinalkohol erkannte und der ihm oxydirt einen Aldehyd $C_{10}H_{20}O$ und eine Säure $C_{10}H_{20}O_2$ lieferte. Gleichzeitig[2] hatte er durch Erhitzen des Valerals auf 240° ein bei 185° siedendes Condensationsproduct erhalten, dem er die Formel $C_{10}H_{18}O$ beilegte. Als ein Jahr später Riban[3] durch Einwirkung von Zink oder Natrium auf Valeral einen äusserst leicht oxydabeln Körper $C_{10}H_{18}O$ erhielt und Kekulé[4] Mittheilung machte, dass ihm die Condensation des Valeraldehyds zu dem Aldehyd einer Säure $C_{10}H_{18}O_2$ geführt habe, wiederholte Borodine[5] seine Versuche und konnte dann die früheren Resultate insoferne ergänzen, als er neben den complicirteren Condensationsproducten auch den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ erhielt, der ihm oxydirt die früher als Isocaprinsäure beschriebene Verbindung lieferte. Ferner war er[6] sowie auch Bruylants[7] zu Polymeren des Valerals — theils ölig, theils krystallisirt — gelangt, die sich bei der Destillation zersetzen. Eine eingehendere Untersuchung des Valerals nahmen Gäss und Hell[8] vor, die Pottasche wie auch Kalk in der Hitze auf ihn wirken liessen und zu den Condensationsproducten $C_{10}H_{18}O$, $C_{15}H_{28}O_2$, $C_{20}H_{38}O_3$, $C_{50}H_{98}O_9$, $C_{30}H_{52}O$ gelangten, deren ersteres, bei 187 bis 191° siedend, oxydirt[9] die ungesättigte Säure $C_{10}H_{18}O_2$ (Siedepunkt 240°) gab. Durch Bromaddition an diese Säure stellten ein Jahr später Hell und Schoop[10] die Dibromcaprinsäure dar.

Seitdem hat bis vor Kurzem der Valeraldehyd nicht mehr als Ausgangsmaterial für Condensationen gedient. Erst jüngst machte Friedel[11] die vorläufige Mittheilung, dass er durch die

---

[1] Zeitschr. für Chemie, 1870, 415.

[2] Berichte 2, 552.

[3] Zeitschr. für Chemie 1870, 251, Comptes rendus, *75*, 96.

[4] Ber. 3, 135.

[5] Ber. 5, 481.

[6] Ber. 6, 983.

[7] Ber. 8, 414.

[8] Ber. 8, 369.

[9] Ber. 10, 455. Inauguraldissertation Freiburg i. B. 1876.

[10] Ber. 12, 193.

[11] Bull. soc. ch. [3], 11, 419 (1894).

Digitized by Google

Einwirkung von Alkalien auf Valeral den schon oft erhaltenen Körper $C_{10}H_{18}O$ dargestellt habe, der ein ungesättigter Keton sei. Schon im späteren Verlaufe meiner Untersuchungen erschien[1] eine Arbeit der Herren Barbier und Bouveault über eine Condensation, ausgeführt mit Isopropylisobutylakroleïn $C_{10}H_{18}O$. Diesen Körper hatten sie durch die Einwirkung von Natronlauge auf Valeral dargestellt, und sie betonen ausdrücklich, dass er ihnen von dem von anderen Forschern erhaltenen Condensationsproducte $C_{10}H_{18}O$ verschieden zu sein scheint. In einer hierauf bezüglichen Notiz glaubt Friedel[2] hingegen an die Identität dieses Körpers sowohl mit dem von ihm als auch mit dem von Borodine und Riban dargestellten, hält aber seinerseits an der Ketonnatur der Verbindung fest.

Die strittige Natur dieses Productes aufzuklären wurde meine Aufgabe, nachdem mich die auf Gewinnung des »Diisobutylglykols« abzielenden Versuche auch, wie es sich bald zeigte, zu dem Körper $C_{10}H_{18}O$ geführt hatten.

Durch Destillation des erhaltenen öligen Reactionsproductes im luftverdünnten Raume konnte ich nämlich zwei Fractionen erhalten, eine unter 100° siedend und eine zwischen 140—150° übergehende, die sich auch durch ihr äusseres Verhalten weit unterschieden. Der niedrig siedende zeigte schwach gelbliche Färbung, die beim Stehen in geschlossenen Gefässen ganz verschwand, war leicht beweglich und besass einen sehr starken, lang anhaftenden, widerlichen Geruch. Die zweite war fast farblos und von schwachem, nicht unangenehmem Geruch.

In dem ersten Körper, der bei öfterer Destillation einen Siedepunkt von 86° unter 20 *mm* zeigte, und dessen äussere Eigenschaften recht gut mit dem von Gäss näher beschriebenen »Diisovaleraldehyd« übereinstimmten, war das Condensationsproduct $C_{10}H_{18}O$ zu vermuthen, dessen Bildung aus Valeral im Sinne der Gleichung $2C_5H_{10}O - H_2O = C_{10}H_{18}O$ sich leicht erklärt, wenn das alkoholische Kali hier einen jener Condensationsprocesse einleitet, deren eingehendere Untersuchung wir Lieben und seinen Schülern verdanken und die zur Bildung von Homologen des Akroleïns führen.

[1] Comptes rendus, B. 70, Nr. 25.

[2] Ebenda.

Digitized by Google

Diesen Körper, dessen Studium mich weiterhin beschäftigte, suchte ich mir zunächst in grösserer Menge zu verschaffen, wobei ich nach den Erfahrungen, die ich aus den Versuchen zur Darstellung des »Diisobutylglykols« erworben, weniger als die Hälfte der ursprünglich berechneten Kalimenge in Anwendung brachte und zur Erzielung der bestmöglichen Ausbeute folgendermassen zu Werke ging.

In 100 *g* frisch destillirtem Valeraldehyd wird die gleiche Gewichtsmenge einer zehnprocentigen alkoholischen Kalilösung eintropfen gelassen. Hiebei findet anfangs eine ziemlich lebhafte Reaction statt, und es ist besonders zur Vermeidung der Bildung hochsiedender Condensationsproducte harziger Consistenz vortheilhaft für Kühlung Sorge zu tragen, so zwar, dass sich das im Kolben befindliche Reactionsgemisch nie bis auf 30° erwärmt. Von allzu starker Kühlung muss indess abgesehen werden, weil bei einer Herabdrückung der Temperatur bis nahe an 0° eine Reaction überhaupt nicht statt hat. Verfährt man nach der angegebenen Weise, so verschwindet nach dem Eintragen der Kalilösung der Aldehydgeruch vollständig und macht einem stark ätherischen Geruche Platz. Die Flüssigkeit färbt sich nicht stark gelb. Man lässt etwa zwei Stunden stehen, neutralisirt dann das überschüssige Kali durch Schwefelsäure, um bei der nachfolgenden Vertreibung des Alkohols am Wasserbade nicht Kali bei höherer Temperatur auf den Aldehyd wirken zu lassen, setzt, wenn der Hauptttheil des Alkohols abdestillirt ist, Wasser bis zur Lösung des ausgeschiedenen Kaliumsulfats zu und äthert das sich oberflächlich abscheidende Öl aus. Nach Verjagen des Äthers wird das Product im Vacuum destillirt, und es ergeben sich hiebei folgende Fractionen bei einem Drucke von 18 *mm*:

I. Bei 84°,

II. bei 140—146°.

Man erhält keinen Vorlauf, keine nennenswerthe Mittelfraction, endlich nur wenig höher siedendes. Der Reactionsverlauf ist so ein ganz glatter, ich habe nie eine Spur unveränderten Valerals zurückerhalten, und es stellt sich meine Ausbeute an dem niedriger siedenden Körper auf das Dreifache der von Gäss angegebenen.

Digitized by Google

Um diesen zunächst zu identificiren setzte ich ihn einer Destillation unter gewöhnlichem Druck aus.

Nach mehrmaliger Fractionirung erhielt ich ein anscheinend ganz reines Product, das bei 746 *mm* constant bei 187—191° überging, also genau den von Gäss beobachteten Siedepunkt zeigte. Die Elementaranalyse bestätigte aber nicht die gehegte Vermuthung.

I. 0·3848 *g* Substanz gaben 0·3763 *g* H_2O und 1·0025 *g* CO_2.
II. 0·2168 *g* Substanz gaben 0·2100 *g* H_2O und 0·5647 *g* CO_2.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{10}H_{18}O$	$C_{10}H_{18}O_2$
H	10·86	10·76	11·68	10·58
C	71·05	71·04	77·92	70·58

Da die erhaltenen Zahlen eher auf eine Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ stimmten, lag es nahe, an eine Oxydation des Aldehydes $C_{10}H_{18}O$ zu denken. In der That reagirte das Öl sauer. Ich versuchte nun bei der Reinigung des Körpers für die Analyse die Möglichkeit einer Oxydation auszuschliessen, indem ich ihn im Vacuum unter Durchstreichenlassen von Kohlensäure mehrere Male fractionirte. Die Mittelfraction (84°) wurde für die Analyse verwendet:

I. 0·3343 *g* Substanz gaben 0·3410 *g* H_2O und 0·9291 *g* CO_2.
II. 0·2885 *g* Substanz gaben 0·2926 *g* H_2O und 0·7986 *g* CO_2.

	Gefunden	
	I.	II.
H	11·33	11·27
C	75·79	75·49

Auch diese Zahlen standen noch weit von den von der Formel $C_{10}H_{18}O$ verlangten ab. Es wurde nun die Substanz scharf mit Chlorcalcium getrocknet und die Verbrennung, wie alle folgenden, mit Bleichromat ausgeführt:

I. 0·1350 *g* Substanz gaben 0·1310 *g* H_2O und 0·3654 *g* CO_2.
II. 0·3027 *g* Substanz gaben 0·2878 *g* H_2O und 0·5189 *g* CO_2.
III. 0·3620 *g* Substanz gaben 0·3490 *g* H_2O und 0·9781 *g* CO_2.

Digitized by Google

	Gefunden		
	I.	II.	III.
H.....	10·74	10·58	10·71
C.....	73·81	73·78	73·69

Wollte man nicht aus diesen Zahlen unwahrscheinliche Formeln berechnen, die, wie das Folgende lehren wird, in der That keine Berechtigung haben, so war wieder nur an eine ausserordentlich leichte Oxydationsfähigkeit des Körpers zu denken. Das Öl, das wirklich wieder sauer reagirte, wurde nun so zu reinigen versucht, dass ich die darin enthaltene Säure in ein Salz überführte. Das Kalksalz erwies sich zum Zwecke der Trennung einerseits wegen seiner Zersetzlichkeit durch einen Kohlensäurestrom, anderseits wegen seiner Wasserunlöslichkeit als ungeeignet. Zweckmässiger war die Überführung der Säure in das Kalisalz. Durch Schütteln des im Wasser suspendirten Öles mit Kaliumbicarbonatlösung ging ein Theil als lösliches Kalisalz ins Wasser, das obenauf schwimmende neutrale Öl wurde abgehoben, getrocknet und analysirt:

I. 0·1920 *g* Substanz gaben 0·1951 *g* H_2O und 0·5324 *g* CO_2.
II. 0·1700 *g* Substanz gaben 0·1651 *g* H_2O und 0·4693 *g* CO_2.

	Gefunden	
	I.	II.
H	11·28	10·79
C.....	75·62	75·29

Auch eine neuerliche Fractionirung dieses Öles führte nicht zu besseren Resultaten:

0·2886 *g* Substanz gaben 0·2810 *g* H_2O und 0·7871 *g* CO_2.

	Gefunden
H.....	10·81%
C	74·32%

Das Öl zeigte in der That grosse Oxydationsfähigkeit. Über Quecksilber in Sauerstoff gebracht, absorbirte es denselben ausserordentlich rasch.

Digitized by Google

Es sei nur erwähnt, dass ich die an die Formel $C_{10}H_{18}O$ annäherndsten Resultate erhielt, als ich alle Operationen im Kohlensäurestrom durchführte und das Product nach einer mehrmaligen Fractionirung im Vacuum (Siedepunkt 82°) und scharfer Trocknung sofort verbrannte.

I. 0·2100 *g* Substanz gaben 0·2111 *g* H_2O und 0·5881 *g* CO_2.
II. 0·2082 *g* Substanz gaben 0·2093 *g* H_2O und 0·5830 *g* CO_2.

	Gefunden	
	I.	II.
H.....	11·16	11·17
C.....	76·38	76·37

Eine weitere Reinigung durch Fractionirung und Trocknung führt nicht zu besseren Resultaten.

I. 0·2020 *g* Substanz gaben 0·2045 *g* H_2O und 0·5533 *g* CO_2.
II. 0·1796 *g* Substanz gaben 0·1820 *g* H_2O und 0·4925 *g* CO_2.

	Gefunden	
	I.	II.
H	11·25	11·26
C.....	74·70	74·78

Es war nach alldem wahrscheinlich — und die Analyse von Derivaten gab mir die Gewissheit —, dass ich den leicht oxydablen Körper $C_{10}H_{18}O$ in der Hand hatte, dessen Reinigung für die Analyse mir solche Schwierigkeiten bereitete. Mit diesen haben wohl auch die früheren Forscher, die diesen Körper dargestellt haben, zu kämpfen gehabt, wenigstens fand ich in der gesammten, mir zugänglichen Literatur für die Formel $C_{10}H_{18}O$ stimmende Resultate nur in der Dissertation von Gäss, wobei auch zu bemerken ist, dass dieser Autor von einer leichten Oxydirbarkeit und mühevollen Reinigung nichts erwähnt, während Riban dies ausdrücklich betont und Analysen mittheilt, die im Kohlenstoff auch über ein Procent von der verlangten Zahl abweichen. Auch die analytischen Belege, welche Fittig und Rieth und Beilstein anführen, stimmen zum Theil ganz genau mit den meinigen überein; und es sind

Digitized by Google

so die unwahrscheinlichen Formeln, die Fittig aus diesen Zahlen rechnete, wie ich glaube, erklärt.

Der Körper $C_{10}H_{18}O$ erweist sich als ungesättigt dadurch, dass er Brom in der Kälte addirt. Bei einem quantitativen Versuche nahmen 0·2011 *g* des Körpers 0·2198 *g* Brom auf, während sich für die Formel $C_{10}H_{18}O$ 0·2089 *g* berechnen. Seine Oxydationsfähigkeit erweist er auch gegen Silberlösung, die er unter Spiegelbildung reducirt, er verbindet sich aber nicht mit Bisulfit oder Ammoniak.

Hingegen reagirt er mit Phenylhydrazin unter lebhaftem Erwärmen und liefert hiebei eine Verbindung, die sich in Form von dünnen Blättchen ausscheidet, die frisch bereitet und abgepresst farblos sind, sich aber bald bräunen und einen Schmelzpunkt bei 133° zeigen.

Auch mit Hydroxylamin geht der Körper eine Verbindung ein, wenn man ihn in weingeistiger Lösung mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat einige Stunden stehen lässt. Das hiebei entstehende Oxim, das nach dem Abdestilliren des Weingeistes zurückbleibt, bildet ein farbloses bewegliches Liquidum von charakteristischem Geruch. Siedepunkt 125° bei 20 *mm*. Die Analysen ergaben:

I. 0·2336 *g* Substanz gaben 0·2365 *g* H_2O und 0·6080 *g* CO_2.
II. 0·3965 *g* Substanz, nach Kjeldahl mit Schwefelsäure und einem Tropfen Quecksilber behandelt, lieferten 0·038806 *g* NH_3.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{19}NO$
	I.	II.	
H	11·24	—	11·24
C	70·99	—	71·00
N	—	8·06	8·28

Diese Zahlen waren zunächst ein Beweis dafür, dass dem untersuchten Körper die Formel $C_{10}H_{18}O$ wirklich zukomme. Es war nun die Frage zu entscheiden, ob die Verbindung Aldehyd- oder Keton-Natur besitze. Das musste aus dem Studium der Säure sich ergeben, in die der Körper durch Oxydation übergeht.

Digitized by Google

Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

Wie schon mehrmals erwähnt, verminderte der Körper $C_{10}H_{18}O$ beim Schütteln mit Kaliumbicarbonat sein Volumen, indem ein Theil als Kalisalz in die wässerige Lösung ging. Ebenso zeigte sich, als derselbe über Quecksilber mit freiem Sauerstoff in Berührung stand, das resultirende Öl zum grössten Theil in Bicarbonat löslich. Alle diese Kalisalzlösungen wurden mit Schwefelsäure übersättigt und unter Ersatz des übergehenden Wassers destillirt, wobei ein stark saures Öl überging. Dasselbe wurde ausgeäthert und nach dem Verjagen des Äthers im Vacuum destillirt, wobei nach einem geringen Vorlaufe — den ich später in Untersuchung zog — eine schwer bewegliche, farblose, stark saure Flüssigkeit unter 19 *mm* bei 140° überging, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0·3470 *g* Substanz gaben 0·321 *g* H_2O und 0·8591 *g* CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$
H	10·28	10·58
C	70·35	70·58

Aus dieser Säure wurde durch genaue Neutralisation mit Kalkwasser ein im Wasser ziemlich schwer lösliches Kalksalz dargestellt, das zuerst vollständig abgedunstet und dann in Alkohol gelöst wurde, aus welchem es in hübschen Krystallen anschoss.

0·2390 *g* im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0·0354 *g* CaO.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca$
Ca	10·58	10·58

Durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat wurde ein Silbersalz erhalten, das aus heissem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde.

Digitized by Google

0·1800 *g* Salz liessen abgeglüht 0·0695 *g* metallischen Silbers.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{17}O_2Ag$
Ag.....	38·61	38·99

Bromaddition führt zu einer festen Verbindung, die, aus Benzol umkrystallisirt, in hübschen glänzenden Prismen erhalten wurde, die sich durch den Schmelzpunkt bei 135° als identisch mit der von Hell und Schoop beschriebenen Dibromcaprinsäure erwiesen.

Ich habe, um mich der ungesättigten Natur der Säure zu vergewissern, diese Addition ohne Lösungsmittel quantitativ ausgeführt, wobei keine Bromwasserstoff-Entwicklung zu bemerken war:

0·2035 *g* Säure nahmen 0·1990 *g* Brom auf, während sich für die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ 0·1915 *g* berechnen.

Da aber die so ausgeführte Bromaddition sehr langsam erfolgt, wodurch das Auftreten von Bromwasserstoff, im Falle es sich hier nicht um eine Addition, sondern um eine Substitutionserscheinung handeln würde, der Wahrnehmung entgehen könnte, wurde in eine Lösung der Säure in reinem Tetrachlorkohlenstoff möglichst rasch — aber unter genügender Abkühlung — etwas weniger als die berechnete Menge Brom eingetragen. Ein Theil dieser Lösung wurde hierauf mit eiskaltem Wasser kräftig durchgeschüttelt, das abgehobene Wasser auf einen etwaigen Bromwasserstoffgehalt geprüft. Es entstand mit Silbernitrat eine kaum nennenswerthe Trübung.

Es konnte also als erwiesen betrachtet werden, dass der untersuchte Körper der Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ sei, der durch spontane Oxydation die entsprechende ungesättigte Säure liefere. Zur endgiltigen Entscheidung der Frage, besonders gegenüber den von Friedel gehegten Bedenken war es noch wünschenswerth, nachzuweisen, dass auch durch Oxydationsmittel stets aus dem Körper $C_{10}H_{18}O$ eine Säure mit gleichviel Kohlenstoffatomen entstehe. Ich habe demgemäss die verschiedensten Oxydationsmittel auf den Aldehyd wirken lassen: freien Sauerstoff, Chromsäuregemisch, Permanganat in saurer und alkalischer Lösung. In allen diesen Fällen wird zwar, auch bei

Digitized by Google

Zugabe von mehr als der für ein Atom Sauerstoff berechneten Menge, weder der Aldehyd vollständig oxydirt, noch verläuft sonst der Process glatt — dies sind aber für die Oxydation ungesättigter Aldehyde von Lieben und Zeisel festgestellte Thatsachen — immer befindet sich jedoch unter den als Oxydationsproducte auftretenden Säuren auch die bei 140° im Vacuum siedende, die mit der durch spontane Oxydation erhaltenen identificirt wurde:

0·1980 *g* Substanz gaben 0·1821 *g* H_2O und 0·5109 *g* CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$
H	10·22	10·58
C	70·37	70·58

0·2365 *g* vacuumtrockenes Kalksalz liessen 0·0355 *g* CaO.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca$
Ca	10·72	10·58

0·0504 *g* vacuumtrockenes Silbersalz liessen 0·01965 *g* Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{17}O_2Ag$
Ag	38·99	38·99

Durch andere Agentien, ohne Zufuhr von Sauerstoff, bildet sich die Säure nicht. So habe ich Natriumamalgam eine Woche lang in einer Stickstoffatmosphäre auf den Körper wirken lassen. Es war nur ganz wenig Säure als Natriumsalz ins Wasser gegangen; der weitaus grösste Theil des Öles wurde unverändert zurückerhalten.

Als ich Kalilösung mit dem Aldehyd in ein Rohr eingeschmolzen hatte, war nach monatelangem Stehen keine grössere Abnahme der Ölschicht zu bemerken, als sich durch die geringe Löslichkeit und eine theilweise Condensation des Aldehydes erklären liesse.

Schliesslich habe ich die Aldehydnatur noch in folgender Weise darzuthun versucht:

Digitized by Google

Wie erwähnt gibt der Körper $C_{10}H_{18}O$ leicht ein Oxim. Dieses wurde mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler eine Stunde lang aufgekocht und dann in die zehnfache Menge Wassers gegossen und stehen gelassen. Das obenauf schwimmende Öl wurde abgehoben, mit Wasser mehrmals gewaschen, endlich ausgeäthert. Es zeigte bei der Destillation einen Siedepunkt von 100° bei 19 *mm* und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1886 *g* Substanz gaben 0·1930 *g* H_2O und 0·5495 *g* CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{17}N$
H.....	11·37	11·26
C.....	79·46	79·47

Der so erhaltene Körper stellt also das dem Aldoxim entsprechende Nitril dar; er ist farblos, sehr leicht beweglich und von penetrantem stechenden Geruch.

Um aus dem Nitril die Säure darzustellen, wurde die Verseifung mit alkoholischem Kali durchgeführt, und zwar, weil selbst zweitägiges Kochen am Rückflusskühler keinen Erfolg hatte, durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 180°. Nach erfolgter Einwirkung wurde der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt und nach Vertreiben des Ammoniaks und Alkohols die Lösung des Kalisalzes mit Schwefelsäure übersättigt und die so freigemachte Säure überdestillirt. Sie zeigte bei nachfolgender Destillation einen Siedepunkt von 137° bei 17 *mm*, erwies sich also identisch mit der durch directe Oxydation erhaltenen Säure $C_{10}H_{18}O_2$, was auch die Analyse bestätigte.

0·3160 *g* Substanz gaben 0·3000 *g* H_2O und 0·8161 *g* CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$
H.....	10·55	10·58
C.....	70·43	70·58

Der Körper $C_{10}H_{18}O$ ist also unzweifelhaft ein Aldehyd, und ebenso ist es nach den von Barbier und Bouveault

Digitized by Google

angegebenen Eigenschaften und Siedepunkten ihres Condensationsproductes und seiner Derivate unzweifelhaft, dass dasselbe mit dem von mir dargestellten und untersuchten, daher, meiner Ansicht nach, auch mit dem schon von früheren Autoren erhaltenen Producte identisch ist.

Es erübrigte nur noch, die Structur dieses ungesättigten Aldehydes eindeutig festzustellen. Für eine Verbindung dieses Charakters sind nämlich folgende zwei Formeln discutirbar:

I. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH=CH(CH_3)-CH_2-COH$

und

II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH=C\begin{matrix}\diagup COH\\\diagdown CH\end{matrix}\!\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$,

deren letztere dem von Lieben und Zeisel aufgestellten Condensationsgesetze entsprechend, aber ohne anderweitigen Constitutionsbeweis, Barbier und Bouveault ihrem »Isopropylisobutylakroleïn« zuertheilen, während hingegen Gäss und Hell für ihren »Diisovaleraldehyd« auf Grund seines und der Säure Verhalten die erstere Formel für wahrscheinlich erachten.

Zur Ermittelung der Constitution der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ erschien mir der richtige Weg die Untersuchung jener Producte, die durch weitergehende Oxydation des Aldehydes oder der Säure $C_{10}H_{18}O$ entstehen. Lieben und Zeisel sind durch die weitergehende Oxydation[1] ihrer Methyläthylakrylsäure zu einer — für sich beständigen — Dioxycapronsäure gelangt, und es stand zu erwarten, dass die vorliegende Säure — wenn ein wahres Homologes der früher genannten ungesättigten Säure — sich in analoger Weise verhalten werde. Des weiteren hat Fittig[2] gezeigt, wie man aus den durch schonende Oxydation ungesättigter Säuren entstehenden Dioxyderivaten Rückschlüsse auf die Constitution der angewandten Verbindungen ziehen könne.

---

[1] Monatshefte für Chemie, IV, 83.

[2] Ber., 21, 919,

Digitized by Google

Solch eine schonende Oxydation wurde in der von Fittig vorgeschriebenen Weise vollführt, indem ich zu der in überschüssigem Kaliumcarbonat gelösten Säure $C_{10}H_{18}O_2$ eine zweiprocentige Lösung von Permanganat — berechnet ein Atom Sauerstoff für ein Molekül Säure — bei einer nahe an 0° gehaltenen Temperatur zutropfen liess.

Die Permanganatlösung wird vollständig entfärbt, und wenn man nach Eintragen der ganzen Menge den alkalisch reagirenden Kolbeninhalt der Destillation unterwirft, so geht mit dem ersten Wasser ganz wenig eines gelben, nicht wasserunlöslichen Öles über, dessen Menge für eine Untersuchung zu gering war.

Nach Filtration vom Braunstein und Übersättigen mit Schwefelsäure geht eine mit Wasserdampf flüchtige Säure über, die sich bei nachfolgender Untersuchung als unveränderte Säure $C_{10}H_{18}O_2$ erweist. Aus dem im Kolben befindlichen Rückstand entzieht Äther noch ein saures Öl, welches nach dem Abdunsten des Lösungsmittels in Form von dünnen farblosen Krystallblättchen zurückbleibt. Diese Krystalle, aus Äther-Ligroin mehrmals umkrystallisirt, bilden dann weisse, seidenglänzende, kleine Prismen, die sich zu sternförmigen Aggregaten vereinigen.

Die mit der über Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ausgeführte Elementaranalyse gab die erwarteten Resultate.

0·1652 *g* Substanz gaben 0·1450 *g* Wasser und 0·3558 *g* CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4$
H.....	9·75	9·80
C.....	58·74	58·82

Der so erhaltenen Verbindung kommt also die Formel einer Dioxycaprinsäure zu. Die neue Säure besitzt einen Schmelzpunkt von 154°, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, löst sich leicht in Äther, schwerer in Wasser, leicht unter Aufbrausen in Lösungen von Alkalicarbonaten. Sie erweist sich beim Erwärmen mit Alkalien, wie mit verdünnter Schwefelsäure

Digitized by Google

beständig und zeigt auch sonst keine Neigung zur Lactonbildung. Es kann in ihr dementsprechend kein in γ-Stellung befindliches Hydroxyl angenommen werden, das heisst, die Säure ist die αβ-Dioxysäure. Demgemäss ist die Verbindung, aus der sie durch Oxydation hervorgegangen ist, eine $\Delta^{\alpha\beta}$ ungesättigte Säure, ihre Constitution erklärt sich also nur aus der oben mit II. bezeichneten Formel. Die Structur dieser beiden Säuren ist also:

$$C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}CH_2{-}CH = \underset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}{-}CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

α-Isopropyl-β-Isobutylakrylsäure

und

$$C_{10}H_{20}O_4 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}CH_2{-}CHOH{-}\underset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}(OH){-}CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

α-Isopropyl-β-Isobutylglycerinsäure.

Ein anderer Constitutionsbeweis konnte sich auf die Untersuchung jener Producte gründen, die sich bei der Oxydation des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ neben der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ bilden und in denen man Spaltungsproducte der letzteren zu vermuthen hatte, die durch Zerfall des Moleküles der einmal gebildeten Säure an der Stelle der doppelten Bindung entstehen. Für die oben angenommene Formel war in einem solchen Falle das Auftreten von Isovaleriansäure und Isobuttersäure zu erwarten, welch letztere Gäss nicht gefunden hat.

Die Oxydation des Aldehydes wurde ausgeführt, indem ich in das in Wasser suspendirte Öl die für ein Atom Sauerstoff berechnete Menge neutraler Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur zutropfen liess. Nach Eintragen der ganzen Menge wurde der Inhalt, der schwach alkalisch reagirte, der Destillation unterzogen, wobei eine nicht zu geringe Menge unveränderten Aldehydes $C_{10}H_{18}O$ mit dem Wasser überging. Dann wurde vom Braunstein abfiltrirt, angesäuert und die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren so lange unter Ersatz des übergehenden Wassers abdestillirt, als sich im Destillat saure Reaction zeigt. Im Kolben blieb dann keine organische Säure

Digitized by Google

zurück. Die übergegangenen sauren Öltröpfchen wurden aus dem Wasser mit Äther so lange ausgeschüttelt, als noch etwas in den Äther ging. Die wässerige Lösung reagirte dann noch immer sauer.

Die in Äther gegangenen Säuren bestanden aus der im Vacuum bei 140° übergehenden Säure $C_{10}H_{18}O_2$, deren ich schon früher erwähnt habe, und aus einem bis 90° übergehenden Vorlaufe, der bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck sich in drei Fractionen, 159—165°, 165—175° und 175° scheiden liess, Siedegrenzen, welche einem Gemenge von Isobutter- und Isovaleriansäure entsprechen.

Die bei 175° übergegangene Säure erwies sich bei der Überführung in Silbersalz als reine Isovaleriansäure:

0·1780 *g* trockenes Salz liessen 0·0922 *g* Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$
Ag	51·79	51·68

Aus den niedrigeren Fractionen wurde zunächst versucht, die Isobutter- von der Isovaleriansäure nach der Methode der fractionirten Sättigung zu trennen. Es zeigte sich aber, dass Isovaleriansäure nach diesem Verfahren ebenso wenig wie von der normalen Buttersäure,[1] so auch von der Isobuttersäure nicht zu trennen ist. Denn auch die bei partieller Ansäuerung zuletzt freigewordene, also stärkste Säure dieser Partie gab nahe an Valeriansäure stimmende Resultate, wie dies aus dem Überwiegen der Isovaleriansäure auch in dieser Säurefraction leicht erklärlich war.

I. 0·4110 *g* lufttrockenes Kalksalz verloren im Toluolbad 0·0810 *g* Wasser.

II. 0·3300 *g* getrocknetes Salz liessen 0·0775 *g* CaO.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$(C_5H_9O_2)_2Ca+3H_2O$	$(C_4H_7O_2)_2Ca+5H_2O$
Krystallwasser	19·7	—	16·6	29·6
Ca	—	16·78	16·53	18·69

[1] Wechsler, Monatshefte für Chemie, XIV, 468.

Digitized by Google

Es wurde nun versucht, gestützt auf die verschiedene Löslichkeit der Silbersalze von Isovalerian- und Isobuttersäure eine Trennung dieser beiden durch fractionirte Krystallisation durchzuführen, was auch gelang.

Ich erhielt durch Überführung des Säuregemisches — mittelst Kochen mit Silberoxyd — in Silbersalze und fractionirtem Ausscheidenlassen der letzteren fünf Fractionen, deren Analyse ich hier folgen lasse.

I. 0·1997 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes liessen geglüht 0·1030 *g* metallischen Silbers.
II. 0·1800 *g*-Salz liessen 0·0931 *g* Silber.
III. 0·2025 *g* Salz liessen 0·1071 *g* Silber.
IV. 0·2590 *g* Salz liessen 0·1400 *g* Silber.
V. 0·1798 *g* Salz liessen 0·1002 *g* Silber.

	Gefunden					Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_5H_9O_2Ag$	$C_4H_7O_2Ag$
Ag..	51·58	51·72	52·87	54·05	55·72	51·68	55·38

Ich hatte also in dem unter 175° siedenden Säureantheil in der That Isovaleriansäure und Isobuttersäure als Spaltungsproducte der Säure $C_{10}H_{18}O_2$ erhalten.

Es blieb also nur noch jene wässerige Lösung zu untersuchen, die nach dem Entfernen der in den Äther gegangenen Säuren, noch saure Reaction zeigte. In diesem Theil waren die wasserlöslichen Säuren, also Isobuttersäure und etwa durch noch weitergehende Spaltung entstandene Essigsäure zu vermuthen.

Diese saure Flüssigkeit wurde mit einer gestellten Natronlauge neutralisirt und durch partielle Zugabe von Schwefelsäure die organischen Säuren in sechs Fractionen successive in Freiheit gesetzt und unter Ersatz des übergehenden Wassers abdestillirt.

Aus jeder dieser Fractionen wurde durch Kochen mit Calciumcarbonat das Kalksalz dargestellt, zwischen Filtrirpapier gut abgepresst zuerst für die Krystallwasserbestimmung im Toluolbad zum constanten Gewicht getrocknet und hierauf zur Kalkbestimmung geglüht.

Digitized by Google

Ich erhielt die folgenden Resultate:

I. 0·4070 *g* Kalksalz verloren 0·1290 *g* Wasser, 0·2780 *g* getrocknetes Salz liessen 0·0700 *g* CaO.

II. 0·4500 *g* Salz verloren 0·1385 *g* Wasser, 0·3115 *g* getrocknetes Salz liessen 0·0800 *g* CaO.

III. 0·2215 *g* Salz verloren 0·0605 *g* Wasser, 0·1610 *g* getrocknetes Salz liessen 0·0410 *g* CaO.

IV. 0·3472 *g* Salz verloren 0·1013 *g* Wasser, 0·2459 *g* getrocknetes Salz liessen 0·0650 *g* CaO.

V. 0·3444 *g* Salz verloren 0·0839 *g* Wasser, 0·2605 *g* getrocknetes Salz liessen 0·0695 *g* CaO.

VI. 0·3873 *g* Salz verloren 0·0808 *g* Wasser, 0·3065 *g* getrocknetes Salz liessen 0·0880 *g* CaO.

	Gefunden						Berechnet für
	I.	II.	III.	VI.	V.	VI.	$(C_4H_7O_2)_2Ca+5H_2O$
Krystallwasser	31·6	30·7	27·3	29·17	24·03	20·86	29·6
Ca	18·0	18·34	18·19	18·88	19·06	20·5	18·69

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass diese wasserlöslichen Säuren wesentlich aus Isobuttersäure bestanden, der noch etwas Isovaleriansäure — (Fraction I—III) und Weniges einer niedrigeren Säure — Essigsäure — (Fraction V und VI) beigemengt war.

Die hier mitgetheilten Erfahrungen berechtigen zu dem Schlusse, dass der Körper $C_{10}H_{18}O$, die ihm nach dem Lieben-Zeisel'schen Gesetz zukommende Structur eines α-Isopropyl-β-Isobutylakroleïns (Dimethyl-2, 6-Hepten-3-Methylal-3)

$$(CH_3)_2CH-CH_2-CH=\underset{\displaystyle COH}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH\,(CH_3)_2$$

besitzt.

Verbindung $C_{10}H_{20}O_2$.

Der zweite Körper, der sich bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Valeral bildet, wurde schon oben als fast farbloses, schwer bewegliches, schwach riechendes Öl beschrieben, das unter 18 *mm* Druck einen Siedepunkt von 140—146° zeigt. Auch durch mehrmalige Destillation gelingt

Digitized by Google

es nicht den Körper in engeren Grenzen zu erhalten. Ich habe demgemäss zwei Fractionen (140—143°) und (143—146°) aufgefangen, die sich bei der Analyse als identisch erwiesen:

I. 0·2560 *g* der Fraction 140—143 gaben 0·2637 *g* H_2O und 0·6519 *g* CO_2.
II. 0·2475 *g* derselben Fraction gaben 0·2557 *g* H_2O und 0·6329 *g* CO_2.
III. 0·3037 *g* der Fraction 143—146 gaben 0·3084 *g* H_2O und 0·7741 *g* CO_2.
IV. 0·2910 *g* derselben Fraction gaben 0·3000 *g* H_2O und 0·7436 *g* CO_2.

	Gefunden				Berechnet für $C_5H_{10}O$
	I.	II.	III.	IV.	
H	11·45	11·47	11·28	11·46	11·62
C	69·45	69·74	69·81	69·69	69·76

Diese Zahlen sprachen für ein Polymeres des Aldehyds, und es war mir zunächst darum zu thun, die Moleculargrösse desselben festzustellen. Ich wandte zu diesem Behufe die Hofmann'sche Methode unter Benützung von Anilin als Heizflüssigkeit an, und machte zwei Versuche, die mich aber nicht zum Ziele führten. Der Körper zersetzt sich bei dieser Temperatur auch im Vacuum in einen flüchtigen und einen nicht vergasbaren Theil, der als gelbliches Öl über der Quecksilberkuppe schwimmt. Die aus den Versuchen berechneten Zahlen $D_l = 8·392$ und $D_l = 8·115$ sind demgemäss zu hohe.

Ich machte nun von der Wahrnehmung Gebrauch, dass der Körper beim schnellen Erhitzen auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt in Gasform übergeht und erst im Dampfzustand bei weiterem Erhitzen zerfällt. Als ich zwei Versuche nach dem Verfahren von Victor Meyer mit Anwendung von Amylbenzoat machte und die Bestimmung in dem Momente abbrach, als sich eine Zersetzung des Dampfes bemerkbar machte, ergab die Rechnung eine auf Luft bezogene Dichte von 5·53, respective 5·631, was einem Moleculargewichte von 160, beziehungsweise 163, entspricht.

Digitized by Google

Die Formel $(C_5H_{10}O)_2$ verlangt $M = 172$. In der That konnte der Körper am ehesten für ein Analogon des Wurtz'schen Aldols gehalten werden, dafür sprach die Consistenz, der unscharfe Siedepunkt. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung bei Zusatz von freiem Alkali und Erwärmen.

Mit Phenylhydrazin verbindet er sich unter Bildung eines dicken Öles.

Hingegen konnte bislang keine Verbindung mit Hydroxylamin erhalten werden.

Essigsäureanhydrid wirkte trotz Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr nicht unter Bildung eines Acetylderivates ein. Es wird vielmehr aus einem geringeren Theile des Körpers Wasser abgespalten und es entstehen höher siedende Producte. Ebenso verhält sich der Körper beim Erhitzen für sich am Rückflusskühler oder im Rohr. Trotz alledem halte ich die Formel eines Aldols für diesen Körper noch nicht für ausgeschlossen und ich will ihn zunächst einer gemässigten Oxydation und Reduction unterwerfen, um durch das Studium der hiebei entstehenden Producte, Aufschluss über seine Constitution zu erhalten.

Über diese Versuche mit denen ich noch beschäftigt bin, hoffe ich bald Genaueres berichten zu können.

Ich nehme mit Freuden die Gelegenheit wahr, am Schlusse dieser Mittheilung meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, für das lebhafte Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, und für die stete Förderung derselben mit Rath und That, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

VI. SITZUNG VOM 20. FEBRUAR 1896.

Das c. M. Herr Prof. R. v. Wettstein in Prag dankt für die ihm behufs einer monographischen Bearbeitung der Gattung *Sempervivum* von der kaiserl. Akademie gewährte Subvention.

Das c. M. Herr Prof. H. Molisch in Prag übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Das Erfrieren der Pflanzen bei Temperaturen über dem Eispunkt«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. J. v. Hepperger in Graz: »Über den Einfluss der relativen Absorption auf die Extinction des Lichtes in der Atmosphäre«.

Ferner theilt das w. M. Herr Director E. Weiss mit, dass er für den neuen, wahrscheinlich in den Morgenstunden des 14. Februar von Herrn Perrine, Astronomen der Lickstern-warte, entdeckten Kometen, ein Elementarsystem berechnet habe, welches in einem Circulare der kais. Akademie, und zwar unter Nr. LXXVIII bekannt gemacht wurde.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier gesonderten Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

Digitized by Google

Digitized by Google

2985
1897
132.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. III. UND IV. HEFT.

JAHRGANG 1896. — MÄRZ UND APRIL.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

WIEN, 1896.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 3. und 4. Heftes März und April 1896 des CV. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

VII. Sitzung vom 5. März 1896: Übersicht 103

Reich A., Synthetische Versuche in der Terpentinreihe 105

VIII. Sitzung vom 12. März 1896: Übersicht 128

IX. Sitzung vom 19. März 1896: Übersicht 129

Herzig J., Über eine Isomerie beim Acetylaurin 130

Schrötter H., Beiträge zur Kenntniss der Albumosen (III. Mittheilung) 138

Weidel H. und *Roithner E.*, Über den Abbau einiger Säureamide 145

Braun L., Über die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Malon- und Cyanessig-Säure 164

X. Sitzung vom 16. April 1896: Übersicht 185

Gregor G., Zur Constitution der Monoäthyl-β-Resorcylsäure . . . 187

Heilpern J., Über das sogenannte Carbothiacetonin 191

Wegscheider R., Über das Phenylhydrazon und Oxim des Protocatechualdehyds 207

Brunner K., Eine Indoliumbase und ihr Indolinon 215

Meyer H., Über Anemonin (I. Mittheilung) 244

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 20 kr. = 2 Mk. 40 Pfg.

Digitized by Google

1897

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. III. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

VII. SITZUNG VOM 5. MÄRZ 1896.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 104, Abth. I, Heft IX (November 1895), ferner das Heft I (Jänner 1896) des 17. Bandes der Monatshefte für Chemie.

Herr Prof. Dr. J. Puluj in Prag übersendet einen Nachtrag zu seiner in der Sitzung vom 13. Februar l. J. vorgelegten Abhandlung: »Über die Entstehung der Röntgen'schen Strahlen und ihre photographische Wirkung«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Elisabeth-Gymnasium im V. Bezirke in Wien, übersendet eine vorläufige Mittheilung: »*Paraphytoptus*, eine neue Phytoptiden-Gattung.«

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über die analytische Form der concreten statistischen Massenerscheinungen«, von Dr. Ernst Blaschke, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien.
2. »Berechnung des Umfanges der Ellipse«, von Herrn Theodor Schmidt, Ingenieur in Wien.

Das w. M. Herr Prof. Friedrich Brauer überreicht einen Bericht von Dr. Rudolf Sturany über die Mollusken I (Prosobranchier und Opisthobranchier; Scaphopoden; Lamellibranchier), welche anlässlich der österreichischen Tiefsee-Expeditionen S. M. Schiffes »Pola« 1890—1894 gedredscht wurden.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Wettstein R. v., Monographie der Gattung *Euphrasia.* Arbeiten des botanischen Institutes der k. k. deutschen Universität in Prag. (Mit 14 Tafeln, 4 Karten und 7 Textfiguren.) Mit einem *De Candolle-Preis* ausgezeichnete Arbeit. Herausgegeben mit Unterstützung der Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen. Leipzig, 1896; 4^0.

Digitized by Google

Synthetische Versuche in der Topasreihe

von

Alfred Reich.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1896.)

Durch Überleiten von Fluorsilicium über reine, wasserfreie Thonerde in Rothglühhitze hat Daubrée[1] vor etwa 45 Jahren ein Product erhalten, das ein specifisches Gewicht von 3·49 besass, ausgezeichnet durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und Säuren war, und welches seiner Ansicht nach als Topas zu betrachten ist.

Daubrée hat gefunden, dass bei der Einwirkung des Fluorsiliciums auf Thonerde letztere eine Gewichtszunahme von 68—74·0% erfährt. Bei der Analyse des fraglichen Topases erhielt er auffallender Weise einen Fluorgehalt von nur 6·3%, während durch Aufnahme von 68% Fluorsiliciums der Fluorgehalt 29·57% betragen sollte, bei einer Zunahme von 74% sogar 31·07 sein müsste.

Die Angaben Daubrée's fanden indess kein Bestätigung, denn Sainte Claire Deville,[2] der ebenfalls Untersuchungen über das Verhalten der Thonerde gegen Fluorsilicium ausführte, gibt ausdrücklich an, dass es ihm niemals gelang, fluorhaltige Producte zu gewinnen; dagegen wird Staurolith gebildet, so wie dieses Mineral auch durch die Einwirkung von Fluoraluminium auf Kieselsäure entsteht. Sainte Claire Deville kommt auf Grund seiner Versuche zur Ansicht, dass der Topas nur auf wässerigem Wege entstanden sein kann.

---

[1] Annales des Mines, XIX., 694.

[2] Compt. Rend., LII., 780.

Digitized by Google

Sainte Claire Deville hat allerdings die Einwirkung des Fluorsiliciums auf Thonerde bei Weissglut vorgenommen, und demnach kann wohl die Möglichkeit vorliegen, dass er ein fluorhältiges, topasartig zusammengesetztes Product, das sich vielleicht in einem früheren Stadium der Reaction gebildet, wieder zersetzt hat, zumal man durch die Untersuchungen von Klapproth[1] weiss, dass der Topas bei hoher Temperatur 20% an Gewicht verliert, also Zersetzung erleidet. Forchhammer, Rammelsberg und auch Sainte Claire Deville bestätigten, dass dieser Verlust bis auf 25% sich erhöhen kann.

Ausser den Versuchen von Daubrée und Sainte Claire Deville sind in der mir zugänglichen Literatur keine weiteren Angaben über synthetische Bildung von Topas zu finden.

Die späteren Untersuchungen sind zumeist analytischer Natur, und haben namentlich in letzter Zeit L. Penfield und Minor,[2] ferner P. Jannasch und Locke[3] umfassende Arbeiten ausgeführt, auf Grund welcher neue Formeln des Topases entwickelt wurden.

Die widersprechenden Angaben von Daubrée und Sainte Claire Deville veranlassten mich, der Frage der künstlichen Topasbildung näherzutreten und zu entscheiden, ob überhaupt durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Aluminium Silicate, beziehungsweise Thonerde fluorhältige Verbindungen entstehen.

Ich will gleich hier vorausschicken, dass durch die Wechselwirkung der genannten Verbindungen in ziemlich glatter Weise Producte gebildet werden, die in Hinsicht ihrer Zusammensetzung und ihrer krystallographischen Verhältnisse unbedingt als Topas anzusprechen sind, und will in den folgenden Blättern über meine Versuche und Erfahrungen Näheres berichten.

Die erste Formel für den Topas hat Rammelsberg[4] aus den damals vorliegenden Analysen abgeleitet; er betrachtet

[1] Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie.

[2] Amer. Journ. Sc., XLVII., 387.

[3] Zeitschr. für anorg. Chemie, VI., 321.

[4] Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie.

Digitized by Google

denselben als eine isomorphe Mischung von 5 Molekülen Thonerdedrittel-Silicat [$Al_2O_3 . SiO_2$] mit einem Molekül eines analog constituirten Kieselfluoraluminiumsilicates [Al_2SiFl_{10}] von der Formel $5Al_2SiO_5 + Al_2SiFl_{10}$.

Penfield und Minor[1] und Jannasch und Locke[2] haben gefunden, dass der natürliche Topas stets schwankende Mengen von Wasser enthält.

Penfield rechnete aus seinen Analysen die Formeln

$$[Al(FlOH)_2]_2SiO_4,$$

beziehungsweise

$$[Al(FlOH)_2]AlSiO_4 \text{ und } (AlFl)_2SiO_4.$$

Jannasch hingegen betrachtet den Topas als nach der Formel

$$Al_3Si_3O_{12} . Al_3(FlOH)_6$$

aufgebaut.

Da die überwiegende Mehrzahl der natürlichen Topase einen Kieselsäure-Gehalt von 31·9—33·3% und einen Fluorgehalt von 20·5% im Maximum enthalten, war von vorneherein nicht zu erwarten, dass durch die Einwirkung von Fluorsilicium auf Thonerde allein Topas entsteht, weil unter allen Umständen, bei noch so weitgehender Variation der Mengenverhältnisse der in Action tretenden Verbindungen immer nur Substanzen, mit zu geringem Kieselsäure- oder zu hohem Fluorgehalte entstehen könnten.

Deswegen habe ich, nicht so wie Daubrée reine Thonerde mit Fluorsilicium behandelt, sondern basische Aluminium-Silicate in Verwendung genommen. Eine Versuchsreihe wurde mit amorphen, basischen Aluminiumsilicaten, respective Gemischen von Thonerde und Kieselsäure durchgeführt, während bei einer zweiten Reihe künstlich dargestellte, krystallisirte Aluminiumsilicate der Einwirkung von Fluorsilicium ausgesetzt wurden.

---

[1] Amer. Journ. Sc., XLVIII., 387.

[2] Zeitschr. für anorg. Chemie, VI., 321

Digitized by Google

Einwirkung von Fluorsilicium auf ein Gemisch von Thonerde und Kieselsäure.

Das hiezu verwendete Aluminium-Silicat wurde in der Weise gewonnen, dass eine Lösung von kieselsaurem Natron mit reinem Ätznatron versetzt wurde, so dass das Natron zur Kieselsäure im Verhältniss von 3 Molekülen zu einem Molekül [$3Na_2O.SiO_2$] sich befand.

Diese so bereitete Lösung wurde nun mit reiner Aluminiumsulfatsolution von bekanntem Gehalte gefällt, so dass bei der Umsetzung alles Natron von der Schwefelsäure gebunden war.

Beim Zusammenbringen der Flüssigkeiten bildet sich ein voluminöser, weisser Niederschlag, der beim Erwärmen dichter wird. Derselbe lässt sich anfänglich durch Decantation waschen. Später findet nur sehr allmälich eine Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit statt, und ich habe desshalb das Ganze in einen Dialysator gebracht und solange mit Wasser behandelt, bis in der austretenden Flüssigkeit keine Schwefelsäure nachzuweisen war.

Diese Reinigung ist ziemlich zeitraubend und führt nicht vollständig zum Ziele, zumal im Rückstande noch immer eine kleine Quantität von schwefelsaurem Natron enthalten war, die durch Dialyse nicht zu entfernen war.

Das geglühte, so gewonnene Aluminium-Silicat, beziehungsweise Gemisch gab bei der Analyse: 63·36% Thonerde und 35·91% Kieselsäure.

Dieses Verhältniss entspricht annähernd einer Mischung von 1 Thonerde und 1 Kieselsäure, welche 36·81% Kieselsäure und 63·19% Thonerde erfordern würde.

Dieses Aluminium-Silicat habe ich nun der Einwirkung von Fluorsilicium ausgesetzt. Hiezu wurde dasselbe erst am Gebläse bis zur Gewichtsconstanz geglüht, wobei es merklich dichter wurde, dann in der Achatschale fein gerieben und wieder zur Gewichtsconstanz geglüht. Das abgewogene Product wurde in ein Platinschiffchen gebracht, und dieses in ein Porzellanrohr eingeführt, welches im Innern mit einem Platinblech ausgekleidet war. Das Erhitzen wurde in einem gewöhn-

Digitized by Google

lichen Verbrennungsofen vorgenommen, die Temperatur auf heller Rothglut erhalten.

Das Fluorsilicium, das über diese glühende[1] Masse streichen gelassen wurde, ist in der gewöhnlichen Weise aus Fluorcalcium, Kieselsäure und rauchender Schwefelsäure dargestellt worden, und war durch Waschen mit concentrirter Schwefelsäure von Feuchtigkeit, durch Überleiten über Kieselsäure von Flusssäure befreit. Auf das Trocknen wurde besondere Sorgfalt verwendet und dazu das Gas durch mehrere lange, mit Phosphorpentoxyd gefüllte *u*-Röhren geleitet.

Die Aufnahme des Fluorsiliciums bei Rothglut erfolgt sehr rasch und nach circa 3 Stunden konnten bei den verschiedenen Versuchen Gewichtszunahmen, die zwischen 42·4—43·1% schwankten, constatirt werden.

Wenn nach dieser erreichten Gewichtszunahme noch weiter über die Masse Fluorsilicium streichen gelassen wurde, trat eine Veränderung oder Zunahme nicht mehr ein.

Beim Unterbrechen des Überleitens behufs Durchführung der Wägung muss jedesmal das Product im Fluorsiliciumstrome erkalten gelassen werden; dann erst verdrängt man durch trockene Luft das in der Röhre und in den Apparaten befindliche Gas. Bei Ausserachtlassen dieser Vosicht ist der Eintritt einer Gewichtsconstanz nicht herbeizuführen, da offenbar beim Abbrechen des Versuches, während sich die Massen noch im Glühen befinden, auch wieder theilweise eine Zersetzung eintritt.

Während vor der Einwirkung des Fluorsiliciums die Masse nicht die geringste krystallinische Structur erkennen liess, zeigt das fluorhältige Endproduct unter dem Mikroskop deutlich krystallinische Formen und war entschieden vollkommen homogen.

Herr Prof. Arzruni in Aachen, der meiner Arbeit ein grosses Interesse entgegenbrachte, war so liebenswürdig, dieses Product, wie auch die später zu beschreibenden Präparate krystallographisch zu untersuchen. Über dieses, aus dem amorphen Aluminium-Silicat dargestellte Product theilt mir Herr Prof. Arzruni freundlichst mit: »Undeutliche Krystalle, doppelbrechend, anscheinend rhombisch«.

---

[1] Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt.

Digitized by Google

Die Substanz wird weder durch Wasser, noch durch Säuren merkbar verändert; nur Vitriolöl scheint beim Erwärmen eine partielle Zersetzung hervorzubringen.

Bei der quantitativen Untersuchung dieses Productes habe ich zunächst die unangenehme Erfahrung gemacht, dass die bisher gebräuchlichen Aufschliessungsmethoden fluorhältiger Silicate und die Bestimmung des Fluors zu sehr differenten Resultaten führen. Die von Berzelius angegebene Methode liefert nur annähernd stimmende Werthe, überdies ist die Durchführung derselben ausserordentlich umständlich und zeitraubend.

Die jüngst von Jannasch[1] beschriebene bestechende Methode der Analyse fluorhältiger Silicate, welche er gelegentlich seiner »Chemischen Untersuchung des Topases« veröffentlicht hat, bei welcher der Aufschluss mit Bleioxyd vorgenommen wird, hat mir sehr schwankende Resultate geliefert, trotzdem ich genau nach seiner Vorschrift vorgegangen bin. Offenbar habe ich nicht diejenigen Cautelen ermitteln können, welche für das Gelingen der Analyse erforderlich sind.

Nach den vorliegenden Erfahrungen und meinen Beobachtungen hängt die Genauigkeit der Fluorbestimmung von dem Umstande ab, dass das Aufschliessen bei möglichst niedrigen Temperaturen erfolgt, und dass die Fällung des Fluors bei Abwesenheit von Ammonsalzen und Chloriden vorgenommen wird, da diese Salze nicht unerhebliche Quantitäten von Fluorcalcium zu lösen vermögen. Dass Fluorcalcium in Ammonsalzen löslich ist, hat bereits Berzelius[2] beobachtet.

Um diese Fehler zu vermeiden, habe ich nach vielen vergeblichen Versuchen eine Methode der Analyse von fluor- und kieselsäurehältigen Substanzen gefunden, die nach meinen Erfahrungen gut übereinstimmende Resultate liefert.

Zu diesem Ende wurde die Aufschliessung mit reinem Natriumhydroxyd (*e*-Natrio) vorgenommen. Selbstverständlich wurde das Natriumhydroxyd im Silbertiegel so lange erhitzt, bis dasselbe alles Wasser abgegeben hatte.

---

[1] Zeitschrift für anorg. Chemie, VI., 321.

[2] Gmelin-Kraut, II., 406.

Digitized by Google

Dieses so vorgerichtete Natriumhydroxyd (4—6 Theile Natriumhydroxyd auf 1 Theil Silicat) wurde rasch in kleine Stücke zerschlagen und mit der gepulverten aufzuschliessenden Substanz im Silbertigel gemischt.[1]

Bei einer weit unter Rothgluth liegenden Temperatur beginnt das Natriumhydroxyd zu schmelzen, und in wenigen Minuten ist das fluorhältige Silicat vollkommen gelöst. Dabei findet nicht die Spur einer Verflüchtigung statt.

Man erhitzt, um die Aufschliessung zu vervollständigen, 15—20 Minuten und lässt erkalten.

Die Schmelze löst sich im heissen Wasser vollständig auf. Unvermeidlich ist dabei, dass sich etwas Silber vom Tiegel loslöst, beziehungsweise Bildung von Silberoxyd stattfindet, und daher sind in der Lösung nicht selten dunkelbraune Flocken oder Metallflitter suspendirt.

Ohne diese Ausscheidung erst zu filtriren, wird in die Lösung, welche in eine grosse Platinschale eingebracht wurde, durch eine Platinröhre Kohlensäure eingeleitet. Dadurch entsteht eine voluminöse Ausscheidung von Thonerde und etwas Kieselsäure.

Die Lösung mit dem Niederschlage wird am Wasserbade auf ein kleines Volumen gebracht und hierauf mit einer ganz concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat[2] im Überschusse versetzt und in mässiger Wärme wieder abdunsten gelassen.

So wie die Masse dicklich ist, wird neuerdings Ammoniumcarbonat zugesetzt und wieder abgedampft. Dieses Abdampfen mit Ammoniumcarbonat wird drei- bis viermal wiederholt. Dann erst wird mit warmem Wasser aufgenommen und der Niederschlag auf einem Platintrichter abfiltrirt und mit der bezeichneten Ammoniumcarbonatlösung vollständig ausgewaschen. Das Filtrat scheidet auf Zusatz neuerlicher Mengen vom Ammoniumcarbonat beim Eindampfen in der Regel keine Kiesel-

---

[1] Das Silicat ist nicht sehr fein zu pulvern, denn sonst kann bei der ziemlich plötzlichen Reaction ein Theil des Silicates verstäubt werden, da dasselbe von dem geschmolzenen Natriumhydroxyd nur schwer benetzt wird.

[2] Das gereinigte, käufliche Ammoniumcarbonat (carbaminsaures Ammon) wird in reinem Wasser ohne Ammoniak-Zusatz gelöst.

Digitized by Google

säure oder Thonerde mehr ab und erwies sich auch bei den diesbezüglichen Versuchen als kieselsäure- und thonerdefrei.

Der Niederschlag, der aus Thonerde und Kieselsäure besteht und geringe Mengen Silber, beziehungsweise Silberoxyd enthält, wird getrocknet, geglüht und hierauf mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen und zur Bestimmung der Kieselsäure und Thonerde in der bekannten Weise verwendet.

Das Filtrat, in dem die gesammte Menge von Fluor, an Natron gebunden, enthalten ist, wird eingedampft, um sämmtliches Ammoniumcarbonat zu verflüchtigen; hierauf mit Essigsäure versetzt bis alles kohlensaures Natron zersetzt ist und die Flüssigkeit saure Reaction besitzt. Nun wird eine filtrirte Lösung von Calciumhydroxyd zugegeben, bis die Reaction deutlich alkalisch ist, und eingedampft. Schon durch die Zugabe von Calciumhydroxyd tritt eine Abscheidung von Calciumflorid ein, die sich beim Concentriren vermehrt. Gleichzeitig findet aber durch Anziehung von Kohlensäure Ausscheidung von Calciumcarbonat statt. Der anfänglich flockige Niederschlag wird in der Wärme dicht. Sobald alle Flüssigkeit verdunstet ist, wird der Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat scheidet bei weiterem Zusatz von Calciumhydroxyd in der Regel kein Fluorcalcium ab. Nur wenn eine zu geringe Quantität von Essigsäure zugesetzt war, wird eventuell beim zweiten oder dritten Eindampfen Fluorcalcium abgeschieden.

Der Niederschlag wird in der bekannten Weise getrocknet, schwach geglüht, hierauf mit verdünnter Essigsäure behandelt und das gelöste essigsaure Calcium vom unaufgelöst gebliebenen Fluorcalcium getrennt. Das gewogene Fluorcalcium wurde dann zur Controle durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium übergeführt.[1]

---

[1] Zunächst habe ich einen Aufschluss, der aus Kieselsäure, Thonerde und einer bekannten Menge von Flussäure hergestellt war, untersucht. Der Aufschluss enthielt 0·1308 *g* Flusssäure. Nach dem Abscheiden der Kieselsäure und Thonerde wurden 0·2517 *g* Fluorcalcium = 0·1290 *g* Flusssäure gefunden.

Ausserdem habe ich die Brauchbarkeit der eben beschriebenen Methode durch Untersuchungen einer Anzahl von Fluorverbindungen festgestellt. Endlich

Digitized by Google

Mit der beschriebenen Methode habe ich nun das durch Einwirkung von Fluorsilicium auf das Gemisch von Thonerde und Kieselsäure erhaltene Product untersucht und dabei folgende Werthe gefunden:

0·6510 *g* Substanz gaben 0·2750 *g* Kieselsäure, 0·2900 *g* Thonerde und 0·2950 *g* Fluorcalcium.

In 100 Theilen:

SiO_2	42·24
Al_2O_3	44·54
Fl	22·06
	108·84
ab O	9·28
	99·56

Die theoretische Zusammensetzung der analysirten Substanz, welche aus dem untersuchten Thonerde- und Kieselsäuregemisch durch Aufnahme von 41% Fluorsilicium entstanden ist, rechnet sich zu:

In 100 Theilen:

SiO_2	42·46
Al_2O_3	45·17
Fl	21·37
	109·00
ab O	8·99
	100·01

habe ich auch die Analyse eines vollkommen farblosen, durchsichtigen Topases von Utah, Thomas Range ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

0·8540 *g* Topas gaben 0·2740 *g* Kieselsäure; 0·4859 *g* Thonerde und 0·3190 *g* Fluorcalcium.

In 100 Theilen:

SiO_2	32·08
Al_2O_3	56·90
Fl	18·11
	107·09
ab O	7·66
	99·43

Vergleicht man die Resultate dieser Analyse mit den von Penfield (Amer. Journ. Sc., XLVII, 391) ausgeführten Analysen, so zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung.

Digitized by Google

Vergleicht man die gefundenen mit den gerechneten Zahlen, so zeigt sich eine kleine Differenz im Aluminium- und Fluorgehalt. Dieselbe erklärt sich durch den Umstand, dass das zur Darstellung der Fluorverbindung verwendete Thonerde- und Kieselsäuregemisch, wie früher bemerkt, etwas schwefelsaures Natron enthält.

Die gefundenen Zahlen zeigen doch mit Bestimmtheit, dass bei der Bildung der fluorhältigen Verbindungen eine Addition des Fluorsiliciums eingetreten ist, denn andernfalls müsste der Thonerde- oder Fluorgehalt wesentlich andere Werthe ergeben haben, wenn etwa ein Theil des Fluors mit dem Aluminium in Form einer flüchtigen Aluminiumverbindung ausgetreten wäre.

Der Umstand, dass nicht grosse Krystalle des neuen Körpers zu erhalten waren, hat mich bestimmt, die Einwirkung von Fluorsilicium auf bereits krystallisirte Aluminiumsilicate vorzunehmen.

Darstellung von krystallisirten Aluminiumsilicaten.

Frémy und Feil[1] wollen bereits durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit Fluoraluminium ein krystallisirtes Aluminiumsilicat erhalten haben, das sie als Disthen betrachteten; dasselbe ist aber nach Angabe von Gmelin-Kraut[2] nach der Formel $2Al_2O_3.3SiO_2$ zusammengesetzt und demnach nicht Disthen.

Ich habe die Versuche Frémy-Feil in etwas veränderter Form wiederholt. Beim Erhitzen von Fluoraluminium und Kieselsäure könnte bei Einhalten der folgenden Verhältnisse

$$4AlFl_3 + 5SiO_2 = 3SiFl_4 + 2Al_2SiO_5$$

ein Silicat von der Zusammensetzung der Ditshen-Gruppe erhalten werden.

Als ich ein inniges Gemisch von Kieselsäure und Fluoraluminium im gegebenen Verhältnisse im Platintiegel lange am Gebläse bis zur hellen Gelbgluth erhitzte, trat anfangs lebhafte

---

[1] Compt. rend., LXXXII., 1032.

[2] Gmelin-Kraut, II., 818.

Digitized by Google

Entwicklung von Fluorsilicium ein, die späterhin träge verläuft und es nothwendig macht, um Gewichtsconstanz zu erzielen, 5—6 Stunden zu erhitzen. (Dabei habe ich circa 8 *g* des Gemisches in Arbeit genommen.)

Das so gewonnene Product (*a*) stellt eine weisse, dichte, sehr harte Masse dar, die unter der Lupe deutlich krystallinische Structur zeigt. Die einzelnen Kryställchen erscheinen als dünne Nadeln, welche nach Herrn Prof. Arzruni's Beobachtungen entschieden rhombisch krystallisirt erscheinen, aber nicht homogen sind, da dieselben Korundblättchen enthalten. Die Analyse dieses Productes ergab:

0·3950 *g* Substanz gaben 0·0800 *g* Kieselsäure und 0·3100 *g* Thonerde.

In 100 Theilen:

SiO_2 . . . . . 20·25
Al_2O_3 . . . . . 78·48

Die Darstellung des Aluminiumsilicates habe ich nun in grösserem Massstabe wiederholt, um zu versuchen, ein einheitliches korundfreies Product zu gewinnen, und habe daher circa 300 *g* des Gemisches von Fluoraluminium und Kieselsäure in einem unglasirten Porzellantiegel, der in einem hessischen eingebettet und doppelt verschlossen war, im Perrotofen allmälig erhitzt und endlich durch circa 12 Stunden in intensiver heller Rothgluth belassen. Ebenso wie das Anheizen allmälig vorgenommen wurde, ebenso langsam wurde das Abkühlen des Tiegels durchgeführt, um möglichst schöne Krystalle zu erhalten. Thatsächlich war der Tiegel mit einer deutlich krystallisirten, im Sonnenlicht lebhaft glitzernden Krystallmasse erfüllt, die indess auch ein Gemenge von Korund und einem nadelförmig krystallisirten Silicat darstellte. Dabei war zu beobachten, dass sich an der Innenwand des Tiegels und an der Oberfläche hauptsächlich Nadeln *(b)* vorfanden, während das Innere der Masse aus Korund *(c)* bestand, die mit wenig kleinen Krystallnadeln durchsetzt war.

Herr Prof. Arzruni hat über die krystallographischen Eigenschaften Folgendes ermittelt:

Digitized by Google

b) »Lange prismatische Krystalle, wahrscheinlich Andalusit: rhombisch, stark doppelbrechend, Ebene der optischen Axe parallel der Längenausdehnung der Krystalle; Endigungswinkel gemessen 70° (beziehungsweise 110°). Beim Andalusit $(011):(0\bar{1}1) = 70°\ 10'$ (theoret. Werth). Begrenzung der Krystalle: Prisma, Basis zwei Domen {011} und {101}, wie beim natürlichen Andalusit; weiters ausser Korund und Andalusit nichts zu sehen.«

Durch die Analyse wurde festgestellt, dass dieses Product fluorfrei ist; sie ergab:

b) 0·6720 *g* Substanz gaben 0·0900 *g* Kieselsäure und 0·5807 *g* Thonerde.

c) 0·5560 *g* Substanz gaben 0·0290 *g* Kieselsäure und 0·5270 *g* Thonerde.

In 100 Theilen:

b		*c*	
SiO_2	13·39	SiO_2	5·21
Al_2O_3	86·41	Al_2O_3	94·78

Leider war das Product etwas eisenhältig; da offenbar aus dem hessischen Tiegel Eisen in die Masse gekommen war. Bei Wiederholung des Versuches im Platintiegel mit etwa 30 *g* des Gemisches unter denselben Verhältnissen wie früher im Perrotofen war im Tiegel eine deutlich krystallisirte, eisenfreie Substanz *(d)* enthalten, über deren Eigenschaften Herr Prof. Arzruni Folgendes mittheilt:

»Nadeln rhombisch; Platten hexagonal: Korund. Es ist nicht ausgeschlossen, dass neben Korund gerade eines der Silicate Al_2SiO_5 auftritt, vielleicht Andalusit oder Sillimanit, die beide rhombisch sind und beide die Ebene der optischen Axe parallel einer Vertical- (Längs-) Fläche besitzen. Für Andalusit spricht dessen Auftreten neben Korund in *b*.«

Schon dem Ansehen nach war bei dieser Darstellung weniger Korund gebildet worden, wie dies auch aus der Analyse hervorgeht.

0·7000 *g* Substanz gaben 0·1400 *g* Kieselsäure und 0·5540 *g* Thonerde.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

SiO_2 . . . . . 20·00
Al_2O_3 . . . . . 79·14

Aus diesen Zahlen lässt sich berechnen, dass auf drei Moleküle des Silicates Al_2SiO_5 vier Moleküle Thonerde entfallen. Ein derartiges Gemisch würde verlangen in 100 Theilen:

	$3\,Al_2SiO_5 + 4\,Al_2O_3$	
	berechnet	gefunden
SiO_2	20·02	20·00
Al_2O_3	79·98	79·14

Die bisher beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass bei Verwendung grösserer Substanzmengen und Anwendung möglichst hoher Temperaturen auch grössere Krystalle des Aluminiumsilicates erhalten werden.

Deshalb wurde noch ein Versuch mit 500 *g* des Gemisches unternommen und das Erhitzen in einem mit Regenerativfeuerung betriebenen Glasofen vorgenommen. Die Mischung aus Fluoraluminium und Kieselsäure wurde in einen für diesen Zweck eigens gefertigten topfförmigen Tiegel eingetragen, der mit einem Deckel verschlossen war. Der vorgewärmte verschlossene Tiegel wurde durch eine im Versetzstein des Ofens angebrachte Öffnung eingeführt. Die Temperatur in diesem Raume war so hoch, dass grössere Nickelquantitäten in kurzer Zeit sich verflüssigten. In diesem Raume verblieb der Tiegel circa 24 Stunden und wurde nach dem Herausholen im Kühlofen langsam erkalten gelassen.

Nach dem Erkalten zeigte sich an der Oberfläche der stark gesinterten Masse eine reichliche Menge von schönen, glänzenden, kleinen, zu Drusen verwachsenen, harten Krystallen, die entschieden rhombisch krystallisirten und offenbar identisch mit den Nadeln waren, die bei früheren Versuchen erhalten wurden. Daneben war auch das Auftreten von geringen Korundquantitäten wahrzunehmen.

Im Inneren der Masse dagegen war in überwiegender Menge Korund vorhanden.

Digitized by Google

Die abgelösten Krusten der nadelförmigen Krystalle *(e)* wurden durch sanftes Drücken zerkleinert und konnten leicht durch Absieben von der Hauptmenge des Korund getrennt werden. Schliesslich wurden die Nadeln noch mit der Lupe ausgesucht und so gut wie möglich isolirt.

Leider konnte dieses schon krystallisirte Product nicht krystallographisch untersucht werden, da Herr Prof. Arzruni inzwischen eine wissenschaftliche Forschungsreise nach Amerika angetreten hatte.

Die Analyse dieser ausgesuchten Krystalle *(e)*, von welchen ich circa 20 *g* gesammelt habe, ergab:

0·6010 *g* Substanz gaben 0·1460 *g* Kieselsäure und 0·4530 *g* Thonerde.

In 100 Theilen:

SiO_2 . . . . . 24·29
Al_2O_3 . . . . . 75·37

Bei allen diesen Versuchen konnte eine einheitliche Substanz nicht gewonnen werden, da unter allen Umständen neben Korund ein andalusit- oder sillimanitartiges Silicat gebildet wird.

Eine völlige Scheidung des Korunds von dem andalusitischen Silicate war auf mechanischem Wege wegen der Kleinheit der Krystalle nicht zu erzielen. Ebenso führten Trennungsversuche, die ich nach den von Retgers und V. Goldschmidt[1] beschriebenen Methoden durchzuführen versuchte, nicht zum Ziele, da die nadelförmigen Krystalle vielfach von Korundblättchen durchwachsen waren. Deshalb musste ich auch mein Vorhaben, die Einwirkung von Fluorsilicium auf das reine Aluminiumsilicat (Al_2SiO_5) durchzuführen, aufgeben und konnte nur die mechanisch ausgesuchten analysirten Producte *a*, *d* und *e* der Einwirkung von Fluorsilicium unterwerfen.

---

[1] V. Goldschmidt, Über Verwendbarkeit einer Kaliquecksilberjodidlösung bei mineralogischen und petrographischen Untersuchungen. Separatabdruck aus dem Jahresberichte für Mineralogie, 1881.

Digitized by Google

II. Einwirkung von Fluorsilicium auf die krystallisirten Aluminiumsilicate.

Die drei erwähnten Producte nehmen bei entsprechender Temperatur Fluorsilicium in reichlichen Quantitäten auf. Doch war die Reactionsgeschwindigkeit sehr verschieden von jener, die ich bei dem amorphen, früher untersuchten Gemisch beobachtet habe, und scheint dieselbe mit der Dichtigkeit und Grösse der Krystalle in Zusammenhang zu stehen. Die Aufnahme des Fluorsiliciums erfolgt, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, bei Temperaturen, die unter 600° C. liegen, nicht. Am besten vollzieht sich die Addition bei heller Rothgluth. Auch bei diesen Versuchen wurde wieder auf exacte Trocknung des Fluorsiliciums besonders Bedacht genommen. Nach dem Erhitzen wurde wie früher im Fluorsiliciumstrome erkalten gelassen und erst dann das Gas durch trockene Luft verdrängt.

Die Partie *a*, von der ich 1·8270 *g* verwendet habe, nahm innerhalb zwei Stunden um 0·6940 *g* zu. Zunahme 38%. Beim Wiederholen des Erhitzens im Fluorsiliciumstrome war eine Gewichtsveränderung nicht mehr herbeigeführt worden.

Das Reactionsproduct war etwas zusammengesintert, von weisser Farbe und liess nur im directen Sonnenlicht erkennen, dass es aus kleinen Krystallen (α) bestand, die unter dem Mikroskop als durchsichtige, scharf ausgebildete Blättchen erschienen.

Die Substanz war schwierig zu pulvern und erwies sich Säuren gegenüber so gut wie unangreifbar.

Die Partie *d*, von der ich 4·0720 *g* in Verwendung zog und welche grösser krystallisirt war, nahm Fluorsilicium träge auf und musste, um Gewichtsconstanz zu erlangen, das Erhitzen dreimal zu je drei Stunden wiederholt werden. Zunahme 37·6%.

Das fertige Additionsproduct war im Äusseren dem vorher beschriebenen ähnlich und erwies sich homogen. Die einzelnen Krystalle (δ) waren jedoch wesentlich grösser als bei α.

Die gross krystallisirte Partie *e*, von der ich 0·7590 *g* für einen Versuch verwendete, musste ich elfmal zu je drei Stunden

Digitized by Google

erhitzen, um Gewichtsconstanz zu erzielen. Beim ersten Erhitzen betrug die Aufnahme circa 8%, später wurde durch ein einmaliges Erhitzen kaum 3% aufgenommen. Weiterhin verlangsamt sich die Reaction derart, dass durch ein dreistündiges Erhitzen höchstens 1% Fluorsilicium zugeführt wurde. Die Zunahme betrug bis zum Eintritt der Gewichtsconstanz 0·2515 *g*, d. i. 32·28%.

Das Reactionsproduct war deutlich krystallisirt und hatte das specifische Gewicht von 3·59. Mit der Lupe konnte man einzelne gut ausgebildete Krystalle (ε) erkennen. Unter dem Mikroskop erschien die Masse vollkommen homogen.

Die Analyse dieser durch Einwirkung von Fluorsilicium erhaltenen Substanzen ergab:

α) 0·7260 *g* Substanz gaben 0·2399 *g* Kieselsäure, 0·3994 *g* Thonerde und 0·2995 *g* Fluorcalcium.

δ) 0·6560 *g* Substanz gaben 0·2081 *g* Kieselsäure, 0·3695 *g* Thonerde und 0·2713 *g* Fluorcalcium.

ε) 0·6750 *g* Substanz gaben 0·2185 *g* Kieselsäure, 0·3850 *g* Thonerde und 0·2520 *g* Fluorcalcium.

In 100 Theilen:

	α	δ	ε
SiO_2	33·04	31·70	32·37
Al_2O_3	55·01	56·32	57·03
Fl	20·09	20·13	18·17
	108·14	108·15	107·57
ab O	8·45	8·47	7·65
	99·69	99·68	99·92

Meine Producte waren, wie zu erwarten, vollkommen wasserfrei.

Die mitgetheilten Analysen zeigen weiters, dass Addition von Fluorsilicium eingetreten ist, ohne dass eine flüchtige Verbindung (etwa Fluoraluminium) ausgetreten wäre. Dies beweist der Umstand, dass die gefundenen Percentgehalte mit jenen, die sich aus der Zusammensetzung der Producte *a*, *d* und *e* und den angegebenen Gewichtszunahmen, welche dieselben durch die Aufnahme von Fluorsilicium erfahren haben, rechnen

Digitized by Google

lassen, in Übereinstimmung stehen, wie dies die folgende Zusammenstellung zeigt:

	a+38% Fluorsilicium		*b*+37·6% Fluorsilicium		*c*+33·28% Fluorsilicium	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
SiO_2	30·66	33·04	30·50	31·70	32·68	32·37
Al_2O_3	57·39	55·01	57·84	56·32	56·82	57·03
Fl	20·23	20·09	20·11	20·13	18·29	18·17

Vergleicht man diese Zahlen mit den neueren, in der Literatur verzeichneten Topasanalysen, so ergibt sich, dass die von mir gefundenen Werthe für die synthetisch dargestellten Producte mit jenen in ziemlicher Übereinstimmung stehen, und man kann sohin diese künstlich gewonnenen Substanzen wohl als identisch mit Topas bezeichnen.

I.

	Untersucht von							
	Klemm [1]		Groddeck [2]	Genth [3]	Jannasch [4]			
	Freiburg	Miask	Mont Bischoff	Stoneham	Brasilien		Ilmengebirge	Schneckenstein
SiO_2	33·32	33·47	33·24	32·03	32·89	33·03	32·80	33·34
Al_2O_3	56·35	56·53	57·02	57·18	56·63	56·49	55·02	54·87
MgO	—	—	—	—	0·39	0·35	—	—
K_2O	—	—	—	—	0·39	0·52	0·42	0·40
Na_2O	—	—	—	—	0·28	0·36	0·59	0·59
Fl	17·45	17·17	17·64	18·83	12·96	13·06	16·91	16·94
H_2O	—	—	—	—	2·82	2·66	1·02	1·28
CaO	—	—	0·83	—	—	—	—	—

[1] Jahrb. der Mineral., 1874, S. 189.

[2] Zeitschrift der geolog. Gesellschaft, XXXVI., 647.

[3] Separat Abdr. aus der Zeitschrift vom Laborat der Universität Pensylvanien.

[4] l. c., VI., S. 324.

Digitized by Google

II.

	Untersucht von Penfield [1]					
	Utah Thomas Range	Nathrop Colorado	Japan	Schneckenstein	Stoneham	Brasilien
SiO_2	31·93	32·23	32·28	32·82	32·28	32·53
Al_2O_3	56·26	56·01	56·61	55·41	56·33	55·67
CaO.....	—	—	—	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	—
K_2O	—	—	—	—	—	—
Na_2O	—	—	—	—	—	—
H_2O	0·19	0·29	0·57	0·93	1·04	2·45
Fl.....	20·33	20·42	19·41	18·50	18·56	15·48

Rechnet man die mitgetheilten Analysen auf 100% um, so ergeben sich die Zusammensetzungen

	α	δ	ε
Si.....	15·47	14·84	15·11
Al	29·28	29·91	30·21
Fl.....	20·16	20·17	18·17
O	35·09	35·08	36·50,

woraus sich die Atomverhältnisse in folgender Weise rechnen:

	Si	Al	Fl	O
α	0.55	1·09	1·07	2·19
δ	0·53	1·11	1·06	2·19
ε	0·54	1·12	0·96	2·28,

das ist annähernd

	Si Al Fl O
α	1 : 2 : 2 : 4
.....	1 : 2 : 2 : 4
ε	1 : 2 : 2 : 4

[1] Amer. Journ., Sc., 392.

Digitized by Google

Diese Atomverhältnisszahlen sind identisch mit jenen, welche Jannasch und Locke[1] und auch Penfield[2] aus ihren Analysen abgeleitet, und welche sie ihren Topasformeln zu Grunde gelegt haben.

Dass meine Producte wirklich als Topas anzusprechen sind, beweisen die Untersuchungen, die Herr Prof. Arzruni vorzunehmen so freundlich war und über die er Folgendes mittheilt:

α) »Krystalle rhombisch — Topas. Die spitzen Endigungen entsprechen einem Doma {041}, welches nicht häufig vorkommt, jedoch beim Topas von Cerro Mercado (Mexico) und, was wichtiger, beim Topas aus den Lipariten von Utah bekannt ist. Wichtig ist, dass letzterer sich bei hoher Temperatur gebildet haben muss.

Gemessen $(041).(0\bar{4}1)$ 55° 5′ (beziehungsweise 124° 5′); Theorie 124° 41′.

Die Untersuchungen von δ ergaben: Krystallsystem rhombisch — Topas. Endigung gemessen: 126° 5′—124° 5′, Theorie wie oben. Für $(041).(0\bar{4}1) = 124° 41′$«.[3]

Beweisen schon die mitgetheilten Analysen und die mikroskopischen Messungen des Herrn Prof. Arzruni die Identität meiner Substanzen mit Topas, so wird dies noch weiters erhärtet durch das gleichartige Verhalten derselben in hoher Temperatur mit jenem des Topases.

Bekanntlich hat Klapproth, Forchhammer, Sainte Claire Deville und Rammelsberg gefunden, dass Topas beim Glühen zersetzt wird, und ein fast fluorfreies Product zurückbleibt.

Dabei erleidet er einen Gewichtsverlust, der entsprechend dem höheren oder geringeren Fluorgehalt ist.

Rammelsberg ist der Ansicht, dass nicht nur Fluorsilicium, sondern auch Fluoraluminium sich verflüchtigt.

---

[1] l. c., VI.

[2] l. c., VI.

[3] Alle ausgeführten Messungen wurden unter dem Mikroskop an ebenen Winkeln vorgenommen, sind daher nur als annähernd genau anzusehen, scheinen mir aber für die Bestimmung vollkommen beweisend zu sein.

Digitized by Google

Meine künstlich gewonnenen Topase verlieren bei Temperaturen, die unter Rothglut liegen, nichts an Gewicht; wenn dieselben aber, fein gerieben, auf dem Gebläse erhitzt werden, tritt Zersetzung ein. Um Gewichtsconstanz zu erhalten, muss man mehrere Stunden erhitzen. Der Glührückstand stellt eine mikrokrystallinische Masse dar, welche noch sehr kleine Mengen von Fluor enthält.

0·8170 *g* des fein geriebenen Productes ♂ verloren. 0·1440 *g*

Für 100 Theile 17·62%.

Die Analyse ergab:

0·5615 *g* Substanz gaben 0·1660 *g* Kieselsäure und 0·3815 *g* Thonerde.

In 100 Theilen:

SiO_2	29·56
Al_2O_3	67·95
	97·51

Die Zahlen stehen in Übereinstimmung mit jenen, die ich erhalten habe, als ich den Topas von Utah, Thomas Range, geglüht habe.

0·7745 *g* Substanz verloren 0·1235 *g*.

Für 100 entsprechend 15·94%.

Der Rückstand ergab bei der Analyse:

0·5190 *g* Substanz gaben 0·1555 Kieselsäure und 0·3640 *g* Thonerde.

In 100 Theilen:

SiO_2	29·96
Al_2O_3	70·13

Wie ich eingangs erwähnt habe, hat Sainte Claire Deville[1] beim Erhitzen von Thonerde im Fluorsiliciumstrome bei Weissglut eine Verbindung gewonnen, die 29·1% Kiesel-

[1] Compt. Rend., LII., 780.

Digitized by Google

säure und 70% Thonerde enthielt, die von ihm als Staurolith bezeichnet wurde. Dass hier ein Product gebildet wird, welches mit dem beim Glühen des künstlichen oder natürlichen Topases nahezu identisch in seiner Zusammensetzung ist, beweist auch, dass Sainte Claire Deville jene Temperatur, bei der die Bildung des Topases durch Fluorsilicium stattfinden kann, weit überschritten hat.

Beim Glühen des künstlichen oder des natürlichen Topases kann nicht allein Fluorsilicium verflüchtigt werden, denn sonst müsste der Rückstand dieselbe Zusammensetzung zeigen, wie das Aluminiumsilicat, das zur Bildung verwendet wurde. Da aber eine Anreicherung von Kieselsäure im Rückstande stattgefunden hat, so bleibt nur die Annahme übrig, dass entweder Verflüchtigung von Fluoraluminium eintritt oder aber, dass neben Fluorsilicium auch freies Fluor entweicht. Leider habe ich diese Frage nicht entscheiden können, da mir die hiezu nothwendigen Platinapparate nicht zur Verfügung gestanden sind.

Aus den mitgetheilten Resultaten ergibt sich die auffallende Thatsache, dass die verschiedenen Gemische von Aluminiumsilicaten und Thonerde (Andalusit und Korund) bei der Einwirkung von Fluorsilicium gleiche Producte hinsichtlich der krystallographischen Verhältnissen bilden, demnach scheint die Thonerde des Gemisches in erster Linie bei der Bildung des Topases durch die Einwirkung von Fluorsilicium betheiligt zu sein.

Diese Thatsache scheint die von Rammelsberg[1] ausgesprochene Ansicht zu bestätigen. Rammelsberg betrachtet nämlich den Topas als isomorphe Mischung des Silicates Al_2SiO_5 mit Al_2SiFl_{10} (einer dem Andalusit analog zusammengesetzten Fluorverbindung). Daraus liesse es sich erklären, dass eine Reihe von Producten von verschiedener Zusammensetzung gleiche krystallographische Eigenschaften besitzen.

Es könnten zum Beispiel aus einem Gemenge von Thonerde und Aluminiumsilicat durch Fluorsilicium nach der Gleichung

[1] Rammelsberg, Mineral-Chemie.

Digitized by Google

$$x\,Al_2SiO_5 + 5\,Al_2O_3 + 5\,SiFl_4 = x + 3\,Al_2SiO_5 + 2\,Al_2SiFl_{10}$$

Producte entstehen, die gleiche krystallographische Eigenschaften besitzen und auch eine Zusammensetzung haben, die innerhalb der für den Topas gefundenen, ziemlich differenten Werthe fällt. Mithin könnte jedes derartige Gemisch bei Einwirkung von Fluorsilicium topasartige Körper bilden.

So lässt sich aus den Analysen von δ zum Beispiel rechnen, dass dasselbe auf 37 Moleküle Al_2SiO_5, 9 Moleküle Al_2SiFl_{10} enthalten würde.

Groth[1] drückt die Zusammensetzung des Topases durch die Formel $Al_2SiFl_2O_4$ aus. Da aber Penfield und Minor,[2] sowie Jannasch und Locke[3] gezeigt haben, dass viele natürliche Topase chemisch gebundenes Wasser enthalten, kann obige Formel nur für die wasserfreien Geltung haben. Penfield und Minor erklären die Verschiedenheit, die die Topase betreffs ihrer krystallographischen Eigenschaften und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zeigen, dadurch, dass sie annehmen, dass im Topas ein isomorpher Ersatz des Fluors durch Hydroxyls eintreten kann. Demgemäss ertheilen sie den wasserhältigen Topasen die Formel

$$[Al(FlOH)_2]SiO_4 \text{ und } [Al(FlOH)_2]AlSiO_4.$$

Jannasch und Locke leiten aus ihren Analysen und Betrachtungen die verdreifachte Formel ab.

Obschon die Aufstellung einer Constitutionsformel für den Topas, über dessen Moleculargewicht sich nichts ermitteln lässt, als verfrüht erscheint, umsomehr als auch die Reactionsverhältnisse desselben nicht genügend erforscht sind, will ich doch bemerken, dass sich die Bildung desselben aus einem Gemenge von Thonerde und Al_2SiO_5 auch bei Festhalten der Grothischen Formel erklären lässt. So könnte im Sinne der Gleichung

$$Al_2SiO_5 + Al_2O_3 + SiFl_4 = 2\,SiAl_2Fl_2O_4$$

[1] Tabellar. Übersicht der Mineralien.
[2] l. c., VI.
[3] l. c., VI.

Digitized by Google

die Bildung eines Topases eintreten. Die wasserhältigen könnten dann durch gleichzeitige Einwirkung von Fluorsilicium und Wasserdampf auf das Gemisch von Thonerde und Aluminiumsilicat entstanden gedacht werden. So würde

$$Al_2SiO_5 + Al_2O_3 + SiFl_4 + H_2O = Al_4Si_3Fl_3(OH)O_8 + HFl$$

einen wasserhältigen Topas erzeugen. Durch Veränderung der Wassermenge würden Producte mit differentem Wassergehalte resultiren.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich, dass zunächst eine Reihe von Versuchen ausgeführt werden müsste, um über die Constitution des Topases nähere Anhaltspunkte zu gewinnen.

Erstlich wäre das Verhalten des Fluorsiliciums gegen reines Aluminiumsilicat (Andalusit, Sillimanit) festzustellen.

Weiters müsste die Einwirkung von wasserfreier Flusssäure auf Aluminiumsilicate und auf Gemische von Thonerde und Kieselsäure in höherer Temperatur untersucht werden, da es nicht ganz ausgeschlossen erscheint, dass dabei wasserhältige topasartige Producte entstehen könnten.

Endlich müsste auch in der früher angedeuteten Weise die Zersetzung, welche der Topas in hoher Temperatur erleidet, studirt werden.

Derartige Versuche konnte ich einstweilen meiner beschränkten Zeit wegen und des Mangels der hiezu nothwendigen Platinapparate nicht vornehmen.

Ich erfülle zum Schlusse die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Arzruni von der technischen Hochschule in Aachen, der die krystallographischen Bestimmungen in ausserordentlich liebenswürdiger Weise übernommen und durchgeführt hat, hier an dieser Stelle herzlichst zu danken.

Weiterhin sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, unter dessen Leitung die Arbeit durchgeführt wurde, für die vielfachen Unterstützungen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

VIII. SITZUNG VOM 12. MÄRZ 1896.

Das c. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von Prof. Dr. Karl Brunner, betitelt: »Eine Indoliumbase und ihr Indolinon«.

Herr Hugo Zukal in Wien übersendet eine III. Abhandlung (Schluss) seiner Arbeit: »Morphologische und biologische Untersuchungen über die Flechten«.

Der Secretär bringt den wesentlichen Inhalt einer brieflichen Mittheilung zur Kenntniss, welche von dem wissenschaftlichen Leiter der Expedition S. M. Schiffes »Pola« im Rothen Meere, Herrn Hofrath Director F. Steindachner, w. M., aus Suez eingelangt ist.

Digitized by Google

IX. SITZUNG VOM 19. MÄRZ 1896.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 104, Abth. I, Heft X (December 1895).

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt als Fortsetzung seiner Mondarbeiten zehn weitere photographische Mondvergrösserungen nach den neuesten Aufnahmen der Lick-Sternwarte.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine in Gemeinschaft mit Herrn stud. phil. E. Haschek ausgeführte Arbeit: »Über die ultravioletten Funkenspectren der Elemente« (II. Mittheilung).

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. Hugo Schrötter: »Beiträge zur Kenntniss der Albumosen» (III. Mittheilung).

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll übersendet eine Abhandlung: »Über die Blutkörperchen bei wechselwarmen Wirbelthieren«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium von Herrn Ludwig Braun: »Über die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Malon- und Cyanessigsäure«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

1. »Über eine Isomerie beim Acetylaurin«, von Dr. J. Herzig.
2. »Über den Abbau einiger Säureamide«, von H. Weidel und E. Roithner.

Herr Adalbert Prey, stud. philos. in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über Gestalt und Lage der Milchstrasse«.

Digitized by Google

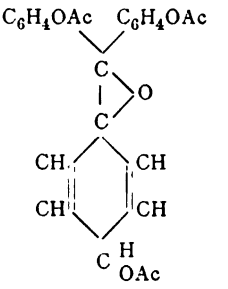
Über eine Isomerie beim Acetylaurin

von

J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Smoluchowski[1] gezeigt, dass das Acetylaurin sich nicht vom Aurin $C_{19}H_{14}O_3$ ableitet, sondern von einem Körper derivirt, der die Zusammensetzung einer dem Aurin entsprechenden Carbinolverbindung besitzt. Als Hauptstütze dieser Auffassung ist der Umstand zu bezeichnen, dass es uns gelungen war, direct aus dem Triacetylderivat der Carbinolverbindung durch Reduction in essigsaurer Lösung mittelst Zinkstaub Triacetylleukaurin darzustellen. Es war so die Acetylverbindung des Carbinolkörpers direct experimentell zum Acetylleukaurin in Parallele gebracht und dadurch mit einem Schlage dieses complicirte Derivat bis zu einem gewissen Grade vollkommen aufgeklärt. Bei der Discussion der für das Acetylderivat möglichen Constitutionsformeln sind wir zu einem Ausdruck gelangt, welcher durch folgendes Schema versinnlicht wird:



[1] Monatshefte für Chemie, XV, S. 73.

Digitized by Google

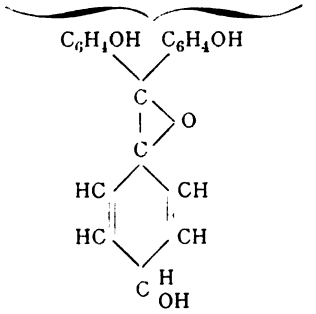
Von dieser Formel sagten wir damals Folgendes:

»Gegen Schema V lässt sich gar kein Einwand erheben, da sich dasselbe mit den bisher von uns ermittelten Thatsachen in jeder Beziehung in Einklang bringen lässt. Allerdings konnten wir leider auch keinen directen stricten Beweis für diese Formel erbringen.«

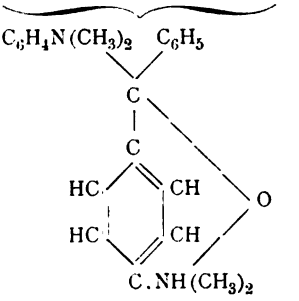
Über die Tragweite dieser Beobachtungen mit Bezug auf die Carbinolbasen und deren Verhältniss zu den Leukoverbindungen war ich mir vollkommen klar, und wir haben in Folge dessen in Aussicht gestellt, »dass unser Streben dahin gehen wird, uns durch das Studium einiger für diesen Zweck besonders geeigneter Carbinolbasen Klarheit über die Functionen des Carbinolhydroxyls bei den complicirten Triphenylmethanderivaten zu verschaffen«.

Die Fortsetzung dieser Arbeit hat sich aus verschiedenen Gründen verzögert, und unterdessen erschien eine Abhandlung von Weil,[1] welche die Constitution der Farbbasen der Triphenylmethanreihe behandelt. Die Möglichkeit und Nothwendigkeit des Studiums der Farbbasen (sogenannte Carbinolbasen) entfällt daher für mich vorläufig vollkommen. Immerhin ist es interessant, dass Weil unabhängig von der Arbeit über das Acetylaurin und durch ganz andere Speculationen und Reactionen zu einem sehr ähnlichen Resultat gelangt ist. Dies möge aus folgender Zusammenstellung erhellen:

Carbinolaurin in Form seines Acetylderivates nach Herzig und Smoluchowski



Farbbase des Malachitgrüns nach Weil



[1] Berl. Ber. XXVIII, S. 205.

Digitized by Google

Diese beiden Formeln unterscheiden sich mutatis mutandis nur dadurch, dass beim Aurin selbstverständlich der Brückensauerstoff nur zwei Kohlenstoffbindungen vermitteln kann, während er in der Formel von Weil den Kohlenstoff mit dem Stickstoff verbindet.

Da Weil wiederholt eine ausführliche Arbeit ankündigt, will ich bei den obwaltenden complicirten Verhältnissen vor der weiteren Discussion seine zu erwartenden Publicationen abwarten und beschränke mich heute nur darauf, ergänzende Beobachtungen zur Frage über die Constitution des Acetylaurins mitzutheilen. Dieselben sind leider nicht endgiltiger und abschliessender Natur, und der Zweck dieser Publication ist nur, mir dieses Arbeitsgebiet für eine kurze Spanne Zeit zu reserviren.

Schon bei Gelegenheit der Darstellung des bei 170° schmelzenden, in der Publication von Herzig und Smoluchowski genau beschriebenen Acetylaurins ist es mir aufgefallen, dass beim Umkrystallisiren aus Alkohol in der Lauge immer ein Körper zurückbleibt, der eine wesentlich andere Löslichkeit in Alkohol besitzt und ausserdem constant bei 146—149° schmilzt. Eine Analyse hatte mir gezeigt, dass die bei 146 bis 149° schmelzende Substanz dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das bei 170° schmelzende, bereits beschriebene Acetylaurin. Keine der nur halbwegs plausiblen Formeln, die bereits discutirt wurden, lässt die Möglichkeit einer structur-isomeren Substanz zu. Da ich von diesem Körper ausserdem immer nur sehr wenig erhalten habe, so war ich damals meiner Sache nicht sicher und habe diese Verbindung überhaupt gar nicht erwähnt.

Nach und nach habe ich gegen 25 *g* dieses Stoffes gesammelt, und kann ich jetzt nach einer reiflichen genauen Untersuchung mit Bestimmtheit sagen, dass hier in der That ein dem bereits beschriebenen Acetylaurin isomeres Derivat vorliegt.

Die vorhandenen 25 *g* wurden aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, ohne dass der Schmelzpunkt erhöht wurde. Die Temperaturen waren bei den vier Bestimmungen 145—148°, 144—147°, 145—149°, 145—148°. Bei der vierten Bestim-

Digitized by Google

mung waren nur mehr 6 *g* vorhanden, so dass mehr als drei Viertel der gesammten Menge in die Lauge gegangen war. Aus der Mutterlauge erhielt ich wieder zwei Fractionen, welche bei 144—148°, respective 145—147° schmolzen. Es ist daher kein Zweifel möglich, dass in der That ein Körper vom constanten Schmelzpunkt 145—148° vorliegt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Daten:

I. 0·2395 *g* lieferten 0·6062 *g* Kohlensäure und 0·1117 *g* Wasser.

II. 0·2196 *g* lieferten 0·5565 *g* Kohlensäure und 0·0990 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_{25}H_{22}O_7$
	I.	II.	
C	69·03	69·11	69·12
H	5·20	5·01	5·07

Die mit beiden isomeren Acetylproducten vorgenommenen Moleculargewichtsbestimmungen im Eykmann'schen Depressimeter in Phenol ergaben folgende Werthe:

Acetylproduct Schmelzpunkt 170—172°.

Gewicht des Phenols 15·8236 *g*.
Gewicht der Substanz 0·4009 *g*.
Procentgehalt der Lösung 2·466.
Depression 0·460°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{22}O_7$
M	407·3	434

Acetylproduct Schmelzpunkt 144—147°.

Bestimmung I.

Gewicht des Phenols 15·6020 *g*.
Gewicht der Substanz 0·4029 *g*.
Procentgehalt der Lösung 2·5173 *g*.
Depression 0·46°.

Digitized by Google

Bestimmung II.

Gewicht des Phenols 16·3300 *g*.
Gewicht der Substanz 0·4042 *g*.
Procentgehalt der Lösung 2·415.
Depression 0·415°.

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{22}O_7$
	I	II	
M	414·2	442·3	434

Es hat sich nun weiterhin darum gehandelt, den Beweis zu erbringen, dass der Grund der Isomerie nicht im Ausgangsmaterial, dem Aurin, liegt.

Ich möchte nun bemerken, dass ich wiederholt aus demselben Aurin Acetylleukaurin und Acetylhydrocyanaurin dargestellt habe und dass ich dabei direct von der Voraussetzung ausgegangen bin, dass auch hier ähnliche Isomerien stattfinden werden. Trotzdem konnte ich gar keine Anzeichen dafür erhalten, dass sich auch in diesen Fällen ein isomeres Derivat bilden würde.

Ausserdem habe ich folgenden Versuch angestellt, der mir in jeder Beziehung absolut beweisend zu sein scheint.

Beide Acetylproducte wurden möglichst von einander getrennt und dann durch Verseifen aus beiden Körpern das Aurin dargestellt. Diese beiden Aurine wurden neuerdings acetylirt, und dabei hat es sich gezeigt, dass sie sich ganz gleich verhalten. In beiden Fällen konnte ich wieder die Bildung zweier Acetylderivate constatiren, von denen das in Alkohol schwer lösliche bei 170—172° schmolz, während das leichter lösliche den Schmelzpunkt 146—148° besass.

Des Weiteren habe ich aus beiden Acetylverbindungen das Hydrocyanacetylaurin dargestellt und konnte mich überzeugen, dass aus beiden Substanzen dasselbe Acetylhydrocyanaurin vom Schmelzpunkt 193—194° entsteht.

Die directe Überführung beider isomerer Verbindungen in Triacetylleukaurin wäre wohl der beste in Frage kommende Beweis, wenn nicht, wie weiter unten gezeigt werden wird, die bei 146° schmelzende Verbindung sich in essigsaurer Lösung

Digitized by Google

in die bei 172° schmelzende isomere Substanz umwandeln würde.

Es ist also erwiesen, dass erst beim Übergang des Aurins in das Acetylderivat die Bildung zweier isomerer Verbindungen vor sich geht.

Beide isomeren Acetylderivate erwiesen sich in essigsaurer Lösung als optisch inactiv. Bei Gelegenheit dieser Untersuchung konnte ich einen sehr merkwürdigen Übergang der nieder schmelzenden Verbindung in das Acetylproduct vom Schmelzpunkt 170—172° constatiren. Die Lösungen in Eisessig haben sich nach einigen Tagen gelb gefärbt, und ich habe daher in Folge dessen die Substanzen neuerdings untersucht. Mit Wasser ausgefällt, waren die Krystalle trotz der gelblichen Färbung der Lösungen fast weiss, aber die ursprünglich bei 146—148° schmelzende Verbindung zeigte einen wesentlich höheren Schmelzpunkt (156—160°), während der Schmelzpunkt der in Alkohol schwer löslichen Substanz (170—172°) sich nicht verändert hatte. Beide Substanzen wurden wieder in Eisessig gelöst und vier Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit war der Schmelzpunkt des in Alkohol schwer löslichen Acetylderivates wieder constant geblieben, während er bei der anderen Substanz wieder höher war und bereits bei 169—170° lag. Beim weiteren Auflösen in Eisessig und Stehenlassen hat er sich auch nicht mehr geändert und ausserdem zeigte die Verbindung beim Umkrystallisiren aus Alkohol ganz den Habitus und die Löslichkeit des bei 170—171° schmelzenden Acetylproductes.

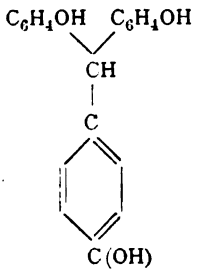
Bei einem zweiten Versuch ging die Umwandlung noch schneller vor sich. Der Schmelzpunkt war am Anfang 146 bis 148°, nach 48 Stunden 165—170°, nach weiteren 48 Stunden 168—171. Aus Alkohol umkrystallisirt 169—172°.

Ich habe mich davon überzeugt, dass der Schmelzpunkt sich beim Liegen an der Luft auch nach Monaten nicht ändert.

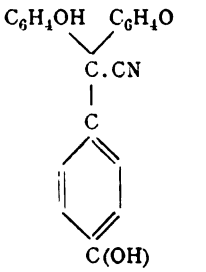
Die Lösung der Substanz in Alkohol zeigt gar keine Färbung, und die nach 14tägigem Stehen aus der Lösung wieder gewonnene Verbindung zeigte unverändert den Schmelzpunkt 146—148°.

Digitized by Google

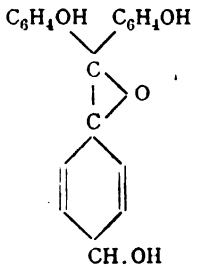
Was nun die Erklärung dieser Isomerie betrifft, so ist es nicht leicht, dafür einen Grund anzugeben. Keine für das Acetylaurin halbwegs plausible Constitutionsformel lässt eine structur-isomere Verbindung voraussehen. Der Umstand aber, dass diese Isomerie nur beim Acetylaurin und nicht bei den Acetylderivaten des Leukaurins und Hydrocyanaurins auftritt, könnte in gewisser Beziehung als Fingerzeig dienen, welcher Art von Isomerie wir wahrscheinlich gegenüberstehen. Betrachtet man nämlich die für die drei oben erwähnten Körper giltigen Formeln



Leukaurin

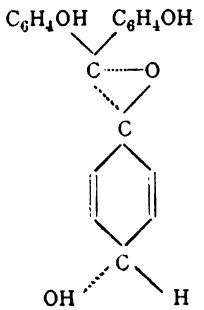


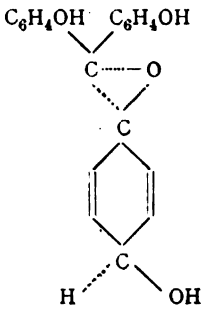
Hydrocyanaurin



Carbinolaurin

so sieht man, dass nur die Muttersubstanz des Acetylaurins, das hypothetische Carbinolaurin, einen dihydrirten Benzolkern enthält. Man könnte daher an eine Raumisomerie denken nach Art der von Baeyer bei den Hydrophtalsäuren so vielfach beobachteten. Dieselbe wäre hier im Sinne folgender Schemata denkbar, in welchen die punktirten Linien die Ebene hinter, die ausgezogenen Stellen aber die Ebene vor der Ringebene andeuten sollen.



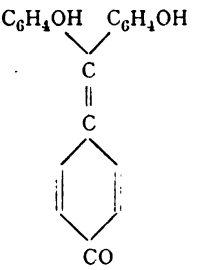


Dadurch wäre auch gleichzeitig der leichte Übergang der nieder schmelzenden in die höher schmelzende isomere Ver-

Digitized by Google

bindung erklärt und man könnte daher der letzteren die stabile Form zusprechen.

Im Aurin selbst haben wir auch einen dihydrirten Benzolkern, aber einerseits einen zweiwerthigen Substituenden, anderseits eine doppelte Bindung:



Es ist also die Möglichkeit einer derartigen Raumisomerie beim Aurin nicht vorhanden.

Immerhin liegen die Dinge auch beim Acetylaurin nicht so klar wie bei den einfachen hydrirten Benzolderivaten, und es muss daher die definitive Entscheidung darüber, sowie über so manchen anderen strittigen Punkt in der Chemie der Triphenylmethanderivate einer zukünftigen Forschung überlassen werden.

Auf einen Umstand möchte ich schliesslich noch aufmerksam machen, den ich nirgends hervorgehoben gefunden habe. Die Cyangruppe im Hydrocyanaurin zeigt eine ganz merkwürdige Resistenz gegen die üblichen Agentien. Ich habe dasselbe mit starker Salzsäure am Wasserbad erwärmt, mit Natriumamalgam bei 100° 12 Stunden digerirt und schliesslich mit alkoholischem Kali 6 Stunden gekocht. In jedem Falle konnte ich das Hydrocyanaurin in Form seines Acetylderivates fast quantitativ wieder gewinnen. Das Verhalten der Cyangruppe in dieser Verbindung findet sein Analogon in der Resistenz der Nitrile der Triphenylessigsäure und der Triphenylacrylsäure gegen die Verseifung, welche neuerdings V. Meyer[1] constatirt hat.

[1] Berl. Ber. 28, S. 2783, 2785 und 3199.

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntniss der Albumosen

(III. Mittheilung)

von

Hugo Schrötter.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

Nach der wohl von den meisten neueren Forschern acceptirten Ansicht soll die Bildung der Albumosen und Peptone aus dem Eiweiss eine hydrolytische Spaltung sein.[1] Als chemische Stütze für diese Ansicht werden eigentlich nur zwei Beobachtungen aufgeführt, von denen die eine von Henninger,[2] die andere von Hofmeister[3] herrührt. Letzterer erhitzte Fibrinpepton durch einige Zeit auf 160—170°, wobei es sich unter Bräunung und Entwicklung alkalischer Dämpfe zum Theil in eiweissähnliche Substanz verwandelte, die in kaltem Wasser unlöslich war und einige Reactionen des Proteïns gab.

Die chemische Beweiskraft dieser Beobachtung, die doch auf einem mehr als energischen Eingriff in das so complicirt zusammengesetzte Peptonmolekül basirt, dürfte wohl nicht hoch zu veranschlagen sein, sondern war nur als Bestätigung der von Henninger veröffentlichten Beobachtung willkommen. Es bleibt also nur diese übrig. Henninger studirte unter anderen, während seiner Untersuchungen über die Peptone (loc. cit.), die Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Wärme auf Pepton

---

[1] Vergl. Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie, III. Auflage, S. 34.

[2] De la Nature et du Role physiologique de Peptones par Dr. A. Henninger, Paris Librairie Savy, Paris, 1876 und Compt. rendus, Tome 86.

[3] Zeitschrift für physiol. Chemie, 2, 206.

Digitized by Google

und erhielt dabei eine Substanz, die nach seiner Ansicht sämmtliche Reactionen des Syntonins zeigt, nur unterscheidet sie sich von diesem dadurch, dass die kalische Fällung sich im Überschusse löst, aber aus dieser Lösung die Substanz durch Essigsäure nicht wieder gefällt werden kann. Wenn man nun gemäss dieser Beobachtung mit Henninger annimmt, dass sich ein syntoninähnlicher Körper gebildet hat, so könnte das Anhydrid nur wasserentziehend gewirkt haben, und es wäre der Schritt vom Pepton zum Eiweiss zurück unter Wasseraustritt gemacht und umgekehrt die Ansicht über die Peptonbildung aus dem Eiweiss durch Wasseraufnahme chemisch gerechtfertigt.

Ich habe nun genau nach den Angaben Henninger's die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf die von mir dargestellten Albumosen,[1] respective deren Chlorhydrate wie auch auf die Paal'schen Peptonchlorhydrate[2] untersucht und dabei gefunden, dass die echten Peptone zwar nicht, wohl aber die Albumosen bei dieser Einwirkung ein Product lieferten, das sich genau wie das von Henninger erhaltene verhielt, dass dasselbe aber keinesfalls als regenerirtes Eiweiss anzusprechen ist, sondern nichts Anderes als ein Acetylproduct der Albumosen ist und deshalb auch alle darauf basirten Schlussfolgerungen Henninger's, wie auch der oben erwähnte chemische Beweis für die Peptonbildung aus Eiweiss durch Wasseraufnahme hinfällig geworden ist.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Peptonchlorhydrat nach Paal.

Es wurden genau nach Henninger's Angabe 5 *g* trockenes Peptonchlorhydrat einmal mit 12, ein zweitesmal mit 15 *g* Essigsäureanhydrid durch 1 Stunde erhitzt, dann im Glycerinbad in vacuo der grösste Theil des Anhydrids abdestillirt und der Kolbeninhalt mit lauem Wasser aufgenommen, wobei sich

---

[1] Beiträge zur Kenntniss der Albumosen, I. und II. Mittheilung. Monatshefte für Chemie, XIV, 612 und XVI, 609.

[2] Ber. der deutschen chem. Gesellsch. XXV, 1202 und XXVII, 1826.

Digitized by Google

das einemal Alles klar löste, das anderemal sich ein Theil als schwarze Schmiere absetzte, von der abgegossen wurde. Ausserdem war auch ein intensiver, sehr unangenehmer Geruch bemerkbar, der auf tiefergreifende Zersetzung schliessen liess. Die klare Lösung wurde nun so lange dyalisirt, bis das Aussenwasser nicht mehr sauer reagirte. Der Dyalisatorinhalt, der etwas getrübt war, schied aber, entgegengesetzt den Angaben Henninger's beim Kochen keinen unlöslichen Körper ab, wurde mit Sodalösung oder mit einem Tropfen Salpetersäure nicht gefällt, gab ebenfalls keine Fällung mit Ferrocyankalium und Essigsäure und endlich auch keine Biuretreaction. In vacuo zur Trockene gebracht, war der Rückstand leicht und vollständig in Alkohol löslich. Demgemäss zersetzt sich das Pepton bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids scheinbar vollkommen in nicht weiter untersuchte Producte.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Albumosenchlorhydrate, bereitet durch Einwirkung von HCl und Alkohol auf Pepton Witte.

Ich will, ehe ich meine Versuche beschreibe, die Angaben Henninger's detaillirter anführen, um meine Resultate besser vergleichen zu können. Henninger erhitzte 10 Theile trockenes Pepton mit 25 Theilen Essigsäureanhydrid durch etwa 1 Stunde auf 80°, wobei sich die Masse braun färbt, und destillirt dann einen Theil des Anhydrids in vacuo ab. Der Rückstand wird dann mit warmem Wasser versetzt, das den grössten Theil löst. Die Lösung wird, da sie nicht filtrirt werden kann, absitzen gelassen und die klare Flüssigkeit dyalisirt, bis das Aussenwasser nicht mehr deutlich sauer reagirte. Die Lösung zeigt dann folgende charakteristische Reactionen: Sie coagulirt in der Hitze und bildet einen in wenig Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, der sich im Überschusse löst. Mit Ferrocyankalium und Essigsäure entsteht Fällung, mit Ätzkali ein Niederschlag, der sich im Überschusse löst, mit Normalsalzen Fällung. Von dem Syntonin unterscheidet sich der Körper dadurch, dass die durch Alkaliüberschuss bewirkte Lösung durch Essigsäure nicht mehr gefällt wird. Analog diesen Angaben habe ich 25 *g*

Digitized by Google

des rohen, alkohollöslichen Albumosenchlorhydrats[1] mit 70 *g* Essigsäureanhydrid durch 1 Stunde am Wasserbad erhitzt, dann über Nacht stehen gelassen und hierauf das Anhydrid in vacuo im Glycerinbade grösstentheils abdestillirt. Der dunkelgefärbte schmierige Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und die so erzielte trübe Lösung dyalisirt, bis das Aussenwasser nicht mehr deutlich sauer reagirte, was eine ziemliche Zeit in Anspruch nahm. Eine deutliche Grenze war zwar nicht zu erreichen, obwohl bei einem Versuch durch 6 Wochen das Wasser immer gewechselt wurde, da immer kleine Mengen Albumosen durch die Membran gingen. Die Lösung hatte sich unter Abscheidung einer geringen Menge eines festen Körpers getrübt und wurde anfangs von demselben durch Filtration getrennt; als sich aber im Verlaufe der Untersuchung herausstellte, dass derselbe von dem gelösten nicht verschieden war, wurde die trübe Lösung weiter verarbeitet. Die dyalisirte Lösung zeigte nun genau die Eigenschaften, die Henninger angibt, sie trübt sich beim Kochen und scheidet bei Zusatz eines Tropfens Salpetersäure eine starke flockige Fällung ab, die sich im Überschusse löst. Auch mit Ätzkali entsteht ein im Überschusse löslicher Niederschlag; aus der stark kalischen Lösung fällt Essigsäure, besonders nach längerem Stehen derselben, so viel wie nichts mehr; mit Ferrocyankalium und Essigsäure, wie auch mit Normalsalzen ein deutlicher Niederschlag. Diesbezüglich kann ich also betreffs der Albumosen die Angaben Henninger's vollinhaltlich bestätigen. Dass aber Henninger's Folgerung, es läge ein Eiweisskörper vor, nicht zutrifft, wurde mir sofort klar, als es sich zeigte, dass der durch die erwähnten Reagentien gefällte Körper zwar in Wasser unlöslich war, sich aber leicht und vollständig in 95procentigem, ja auch in warmem absoluten Alkohol löste. Ja derselbe war auch bedeutend leichter löslich als die verwendeten Albumosenchlorhydrate und schied beim Erkalten einen Theil krystallinisch ab; auch die oben

[1] Dasselbe ist, wie ich in der letzten Mittheilung loc. cit. nachgewiesen habe, ein Gemenge von mindestens zwei Albumosen, einer schwefelreicheren und einer schwefelärmeren.

Digitized by Google

erwähnten Fällungen zeigten sich nicht, wenn Alkohol zugesetzt wurde. An ein Eiweiss war daher nicht mehr zu denken.

Zur Isolirung des Reactionsproductes behufs näherer Untersuchung wurde die Lösung tropfenweise mit Sodalösung genau neutralisirt und dann Chlornatrium in grossem Überschusse zugesetzt, wobei sich das Reactionsproduct als Schmiere am Boden des Kolbens absetzte. Die Flüssigkeit konnte nun leicht abgegossen und der Bodensatz, der im Wasser unlöslich war, durch öfteres Waschen mit demselben von Kochsalz befreit werden. Sowohl die abgegossene Flüssigkeit, wie das Aussenwasser des Dyalisators enthielten recht beträchtliche Mengen organischer Substanz in Lösung, die auch durch schwefelsaures Ammon theilweise abgeschieden werden konnten, sich aber wie unveränderte Albumosen verhielten und abgeschieden in Wasser leicht löslich waren, weshalb sie nicht weiter untersucht wurden.

Das in Wasser unlösliche Reactionsproduct wurde zuerst zur Reinigung in 95procentigem Alkohol, worin es sich schon in der Kälte löste, gelöst und dann mit Äther gefällt, hierauf in möglichst wenig siedendem absoluten Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung schied sich beim Erkalten ein Theil deutlich krystallinisch in mikroskopischen durchscheinenden Blättchen ab, von denen abfiltrirt wurde. Aus der Lösung wurde der Rest durch Äther in Flocken, die unter dem Mikroskop ebenfalls krystallinische Structur zeigten, gefällt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren, respective Umfällen aus demselben Lösungsmittel wurden die Körper noch gereinigt. Leider sind die Ausbeuten recht schlechte und konnte ich dieselben trotz mehrerer Versuche nicht heben. Ich erhielt im Mittel aus 25 *g* rohen Albumosenchlorhydraten von dem aus absolutem Alkohol krystallisirten Körper 1·3 *g*, von dem aus der absolutalkoholischen Lösung mit Äther gefällten 1·6 *g*. Für die chemische Natur dieser beiden Körper waren schliesslich folgende Versuche entscheidend. Beide Körper geben mit verdünnter Schwefelsäure unter Rückfluss längere Zeit gekocht und schliesslich mit Wasserdampf destillirt, ein saures Destillat, das sämmtliche Reactionen der Essigsäure zeigte, wie die Reaction mit Eisenchlorid und das charakteristische Silbersalz (vergl. unten

Digitized by Google

die Analyse desselben). Sie sind deshalb unzweifelhaft als Acetylproducte, und zwar, wie die Analysen zeigen werden, als Acetylproducte der von mir (vergl. II. Mittheilung) aus den angewandten Albumosenchlorhydraten isolirten schwefelreicheren und schwefelärmeren Albumosen zu betrachten. Auch die Angabe Henninger's, dass der im Alkaliüberschusse gelöste Körper daraus nicht mehr fällbar ist, stimmt damit überein, da dadurch der Essigäther verseift wurde.

Die zwei Körper gaben bei der Analyse folgende Zahlen, berechnet für aschefreie Körper.

I. Aus absolutem Alkohol beim Erkalten auskrystallisirender Körper.

Asche 1·3%

C = 53·2 H = 8·9 N = 14·7 S = 0·75

Essigsäure = 16·3[1]
= 16·1

Silbersalz hinterliess beim Glühen 63·9% Ag
Berechnet für Essigsaures Silber 64·6% Ag

II. Aus absolutalkoholischer Lösung durch Äther gefällter Körper.

Asche 5·6%

C = 55·4% H = 16·4% N = 15·2% S = 1·3%

Essigsäure = 16·4
= 14·9

Silbersalz hinterliess beim Glühen 64·2% Ag
Berechnet für Essigsaures Silber 64·6% Ag

Schliesslich ist noch hervorzuheben, dass die verseiften Acetylproducte noch sämmtliche Reactionen der Albumosen gaben. Leider waren die Mengen für die analytische Feststellung ihrer Zusammensetzung zu gering.

Aus den vorliegenden analytischen Ergebnissen, hauptsächlich der Essigsäurebestimmung, wie auch den erwähnten

[1] Dieselbe wurde durch Kochen mit verdünnt. H_2SO_4 und Titration des Wasserdampfdestillates mit $^1/_{10}$-norm. KOH ausgeführt.

Digitized by Google

Reactionen ergibt sich wohl mit Sicherheit, dass das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Albumosen entstehende Product nicht nach Henninger als albuminoide Substanz, die dem Syntonin nahesteht, sondern als Essigsäureäther der Albumosen anzusprechen ist. Ausserdem geben die Analysen auch eine erfreuliche Bestätigung für die von mir in meiner II. Mittheilung aufgestellte Behauptung, dass in den Albumosenchlorhydraten ein Gemenge einer schwefelreicheren und einer schwefelärmeren Albumose vorliegt.

Die Versuchung lag nahe, schon jetzt aus den Analysen Zahlen der freien Albumosen, deren Chlorhydrate und der Acetylproducte zur Berechnung und Aufstellung einer Formel der Albumosen zu schreiten, und ich habe deshalb auch die Chlorhydrate durch absoluten Alkohol in ein schwefelreiches und ein schwefelarmes geschieden und durchanalysirt, bin aber schliesslich zur Überzeugung gekommen, dass das analytische Material denn doch noch zu dürftig ist, und dass mindestens noch die Analysenzahlen eines zweiten Äthers, eventuell eines Benzoesäureäthers und der verseiften Producte in Berechnung zu ziehen sind, ehe man bei einem so hochmolecularen Körper zur Aufstellung einer Formel schreiten kann. Die analytischen Daten nach dieser Richtung zu ergänzen und dadurch dieses Ziel zu erreichen, wird auch meine nächste Aufgabe sein, wenn auch die Materialbeschaffung sich recht langwierig gestalten wird.

Digitized by Google

Über den Abbau einiger Säureamide

von

H. Weidel und **E. Roithner.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

A. W. Hoffmann hat durch seine Untersuchungen über die Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Amide[1] festgestellt, dass dabei je nach den Reactionsbedingungen Amine, Nitrile oder zusammengesetzte Harnstoffe entstehen. Die zahlreichen Amide der einbasischen gesättigten Säuren, die er in dieser Richtung untersuchte, bilden zunächst Bromverbindungen von der Form

$$\begin{array}{l} CO—NH.Br \\ | \\ C_nH_{2n+1}, \end{array}$$

welche durch Alkalien unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Isocyansäureester ($CO—N—C_nH_{2n+1}$) umgewandelt werden, welche mit einem weiteren Molekül des Säureamids sich zu substituirten Harnstoffen von der allgemeinen Form

$$CO\begin{array}{l} \diagup NH—C_nH_{2n+1} \\ \diagdown NH—CO—C_nH_{2n+1} \end{array}$$

verbinden.

Hoogewerff und van Dorp[2] haben die Einwirkung von Hypobromiten auf eine Reihe complicirt gebauter Amide studirt und haben diese Reaction auf Imide, wie Succinimid und Phtalimid ausgedehnt. Die genannten Forscher haben auch das

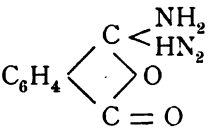
---

[1] Berl. Ber., *14*, 2725; *15*, 407. 752 und 762; *17*, 1406; *18*, 2734.

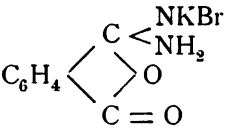
[2] Rec. trav. chim., *6*, 373; *8*, 173; *9*, 33 und *10*, 4.

Digitized by Google

Verhalten der Amide der zweibasischen Säuren, wie Succinphenylamid und Phtalamid in dieser Richtung untersucht und gefunden, dass diese Ureïde liefern. Zur Erklärung des Mechanismus der Reaction nehmen Hoogewerff und van Dorp an, dass die genannten Amide in der tautomeren (unsymmetrischen) Form[1] in Reaction treten, und zwar liefert das Phtalamid zunächst ein Kalisalz der folgenden Bromverbindung

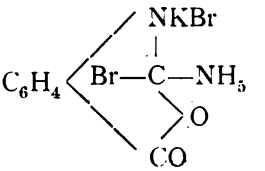


Phtalamid

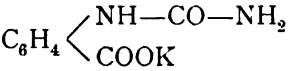


Bromproduct.

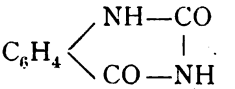
Diese äusserst labile Substanz soll sich nun in die Verbindung



umlagern, welche unter dem Einfluss der Alkalien Bromkalium abspaltet und in das Kalisalz



der *o*-Ureïdobenzoesäure übergeht. Dieses liefert endlich bei Behandlung mit Säuren unter Abspaltung von Wasser



o-Benzoylenharnstoff.

Das Succinphenylamid liefert conform dieser Vorstellung als Endproduct Phenylureïdopropionsäure, die einerseits in β-Lactylphenylharnstoff übergeführt werden kann, anderseits durch Alkalien in Anilin, Kohlensäure und β-Amidopropionsäure zerlegt wird.

[1] Auger, Annales de Chimie et Phys., VI, 22, 289.

Digitized by Google

Behufs weiterer Aufklärung der Reaction zwischen Hypobromiten und Amiden haben wir eine Anzahl dieser Verbindungen, wie Succinamid, Brenzweinsäureamid und Malonsäureamid untersucht und wollen im Folgenden über unsere Erfahrungen berichten.

I. Succinamid.

Lässt man auf Succinamid bei Gegenwart von Ätzkali Brom einwirken, so dass die Menge desselben der Gleichung

$$C_4H_8N_2O_2 + 2\,KOH + 2\,Br = C_4H_6N_2O_4 + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

entspricht, so entsteht eine sehr schön krystallisirende Verbindung, die mit dem bei 140—145° C. schmelzenden α-Lactylharnstoff[1] isomer ist und welche wir als β-Lactylharnstoff bezeichnen wollen.

Die Darstellung wurde unter Einhaltung folgender Verhältnisse durchgeführt. Je 25 *g* Succinamid wurden in 50 cm^3 Wasser von 0° vertheilt und hierauf eine Lösung von 34·4 *g* Brom in 35 *g* Ätzkali in 1·5 *l* Wasser, die ebenfalls gut gekühlt war, in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln zugegeben. Dabei findet weder eine Farbveränderung, noch eine Gasentwicklung statt, vorausgesetzt dass die Hypobromitlösung langsam zugesetzt und eine Temperaturerhöhung nicht eingetreten war. Die Flüssigkeit blieb dann bei Zimmertemperatur 2—3 Tage sich selbst überlassen und wurde hierauf auf circa 60° so lange erwärmt, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Salzsäure und Chloroform keine Bromreaction mehr zeigte. Sobald dieses Stadium eingetreten war, haben wir die Lösung mit Salzsäure genau neutralisirt und am Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der fein zerriebene Salzrückstand gibt bei Behandeln mit kochendem Alkohol das Reactionsproduct an denselben ab. Die vereinten alkoholischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren einen farblosen Syrup, der beim Stehen nach 2—3 Tagen krystallinisch erstarrt. Behufs Entfernung der letzten Spuren von Bromkalium wurde der Krystallkuchen mit kaltem Wasser verrieben und auf der

[1] Urech, Annalen der Chemie und Pharm., 165, 99.

Digitized by Google

Pumpe filtrirt. Der unlösliche Antheil löst sich in siedendem Wasser ziemlich leicht auf. Die Lösung scheidet nach entsprechender Concentration die Verbindung in lebhaft glänzenden, anscheinend prismatischen Nadeln ab. Nach zweimaligem Umkrystallisiren wird die Substanz völlig rein erhalten und zeigt dann den constanten, bei 275° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt.

Diese so gewonnene Verbindung ist in kaltem Wasser und Alkohol kaum löslich; nur in der Siedehitze nehmen diese Lösungsmittel dieselbe auf. Die übrigen gebräuchlichen Solventien, wie Äther, Benzol etc. lösen selbst in der Hitze nur minimale Mengen des β-Lactylharnstoffs auf. Salzsäurehältiges Wasser, sowie sehr verdünnte Kalilauge bringen denselben leicht in Lösung. Der β-Lactylharnstoff krystallisirt ohne Wasser und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_4H_6N_2O_2$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·2950 *g* Substanz gaben 0·4530 *g* Kohlensäure und 0·1350 *g* Wasser.

II. 0·1161 *g* Substanz gaben 26·2 cm^3 Stickstoff bei 19° C. und 740·9 *mm*.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C	41·87	—	42·10
H	5·08	—	5·26
N	—	25·36	24·56

Bei Einhaltung des angegebenen Verfahrens erhält man vom angewendeten Succinamid 55—60% der neuen Verbindung.

Wird aber eine grössere Quantität von unterbromigsaurem Kali in Anwendung gebracht, oder findet bei der Einwirkung eine Temperatursteigerung statt (in welchem Falle eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung zu beobachten ist), dann sinkt die Ausbeute und man erhält andere, später zu beschreibende Producte.

Die angegebene Formel haben wir durch Bestimmung des Moleculargewichtes mit Hilfe des Depressimeters controlirt.

Digitized by Google

Dabei wurde Phenol als Lösungsmittel in Anwendung gebracht. Die Bestimmung ergab ein Moleculargewicht von 113, während 114 berechnet ist.

Gramm Phenol	Gramm Substanz	Gramm Substanz auf 100 *g* Lösungsmittel	Beobachtete Depression	*K*	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet
16·52	0·2016	1·22	0·75	70	113	114

Der β-Lactylharnstoff verhält sich wie eine schwache einbasische Säure und liefert sehr zerfliessliche Kali- und Natronverbindungen, die bei Behandlung mit Silbernitrat ein schwer lösliches Silbersalz abscheiden.

Silberverbindung. Beim Versetzen einer verdünnten ammoniakalischen Lösung des β-Lactylharnstoffs (welche durch Erwärmen vom Überschuss der Base befreit war) mit Silbernitrat entsteht ein aus kleinen glitzernden Krystallkörnchen bestehender Niederschlag, der selbst in siedendem Wasser kaum löslich ist. Das Silbersalz ist frisch dargestellt vollkommen farblos. Beim Liegen am Licht färbt es sich schwach violett. Diese Farbveränderung erfolgt auch bei Temperaturen zwischen 60 und 100°.

Die Silberbestimmung dieser krystallwasserfreien, im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Verbindung ergab:

0·2175 *g* Substanz gaben 0.1030 *g* Silber.

In 100 Theilen:

		Berechnet für $C_4H_5AgN_2O_2$
Ag	47·35	48·86

Acetylverbindung. β-Lactylharnstoff (1 Theil) mit Essigsäureanhydrid (4 Theile), durch etwa 10 Stunden im Sieden erhalten, bildet ein Acetylproduct. Dasselbe scheidet sich nach beendeter Einwirkung seiner Schwerlöslichkeit halber beim Abkühlen fast vollkommen aus und kann von dem Überschuss des Anhydrids durch Absaugen getrennt werden. Nach ein-

Digitized by Google

bis zweimaligem Umkrystallisiren des Rohproductes aus Essigäther wird die Verbindung vollkommen rein erhalten. Sie bildet prächtig glänzende, vollkommen farblose, monokline Krystallnadeln, die Herr Dr. P. Heberday so liebenswürdig war, im mineralogischen Institute des Herrn Prof. Schrauf einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilt uns hierüber Folgendes mit:

Krystallsystem; monoklin.
Formen: (100)(010)(111)(001) Spaltfläche).
Axenverhältnisse: $a : b : c = 1{\cdot}1115 : 1 : 1{\cdot}1132$.

$$\eta = 97° 35'.$$

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

	Gemessen	Gerechnet
111 : 100	59° 40′	59° 40′
111 : 010	—	49° 40′
111 : 001	60° 23′	60° 23′
001 : 100	97° 35′	97° 35′

Die Acetylverbindung ist in Alkohol und Essigäther in der Wärme leicht löslich, von Äther hingegen wird sie nur äusserst schwierig aufgenommen. Sie zeigt den Schmelzpunkt von 180° C. (uncorr.). Über diese Temperatur erhitzt, sublimirt sie ohne Zersetzung zu erleiden. Die Analysen zeigen den Gehalt einer Acetylgruppe an.

I. 0·2610 *g* Substanz gaben 0·4410 *g* Kohlensäure und 0·1180 *g* Wasser.

II. 0·2132 *g* Substanz gaben 35·2 *cm*³ Stickstoff bei 20·2° C. und 736·9 *mm*.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$\underbrace{C_4H_5(C_2H_3O)N_2O_2}$
C	46·08	—	46·15
H	5·02	—	5·12
N	—	18·16	17·94

Eine directe Acetylbestimmung, die ebenfalls mit der im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung vorgenommen wurde, ergab:

Digitized by Google

0·6715 *g* Substanz gaben 0·2520 *g* Essigsäure.

In 100 Theilen:

		Berechnet
C_2H_3O	37·52	38·46

Für die Constitution des β-Lactylharnstoff beweisend erscheint sein

Verhalten gegen Salzsäure.

Selbst bei längerem Erhitzen einer Lösung des Lactylharnstoffs in concentrirter Salzsäure tritt ein Zerfall nicht ein. Wird aber die Lösung im verschlossenen Rohr erhitzt, so findet im Sinne der Gleichung

$$C_4H_6N_2O_2 + 2\,H_2O + HCl = C_3H_7NO_2 + CO_2 + NH_4Cl$$

Bildung von β-Amidopropionsäure statt.

Wir haben die Zersetzung in folgender Weise vorgenommen: Je 2 *g* des β-Lactylharnstoffs wurden mit 30 *g* concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr auf 160° während sechs Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit war in den Röhren eine bedeutende Menge von Chlorammonium abgeschieden. Die Flüssigkeit war fast farblos. Beim Öffnen entwich eine reichliche Menge Kohlensäure. Um eine vollständige Umwandlung herbeizuführen, haben wir die Röhren neuerdings verschlossen und wieder erhitzt. Sobald beim Öffnen der Röhren keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war, wurde die Reactionsmasse weiter verarbeitet. Den Röhreninhalt haben wir zunächst im Vacuum durch Abdestilliren zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde mit Alkohol extrahirt.

Die von dem ungelöst gebliebenen Chlorammonium abfiltrirte Lösung hinterliess nach dem Abdunsten einen farblosen Syrup, der nach kurzem Stehen krystallinisch erstarrte. Dieser Krystallkuchen wurde behufs Entfernung der letzten Spuren Salmiak mit absolutem Chloroform extrahirt. Der Rückstand, den wir nach dem Verjagen des Lösungsmittels erhielten, löst sich leicht in absolutem Alkohol auf und scheidet auf Zusatz von trockenem Äther sehr bald eine prächtig krystallisirende,

Digitized by Google

perlmutterglänzende Masse ab, die aus farblosen Blättchen besteht. Die Verbindung ist äusserst hygroskopisch, muss daher rasch abgesaugt und auf porösen Platten im Vacuum getrocknet werden. Die Substanz, welche sich als die Salzsäureverbindung des β-Amidopropionsäureesters erwies, ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich. Äther nimmt sie nicht auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 69—71° C. (uncorr.). Die Analysen ergaben Werthe, welche mit den aus der Formel gerechneten in vollkommener Übereinstimmung stehen.

I. 0·3365 *g* Substanz gaben 0·4806 *g* Kohlensäure und 0·2446 *g* Wasser.
II. 0·3437 *g* Substanz gaben 28·5 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 736·9 *mm*.
III. 0·4110 *g* Substanz gaben 0·3856 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	II.	Berechnet
C	38·95	—	—	39·09
H	8·07	—	—	7·81
N	—	9·19	—	9·12
Cl	—	—	23·21	23·12

Weiters haben wir eine Äthoxylbestimmung nach dem Zeisel'schen Verfahren vorgenommen. Dieselbe ergab:

0·2120 *g* Substanz gaben 0·3100 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

		Berechnet
OC_2H_5	28·0	29·31

Dass das Product wirklich die Salzsäureverbindung des β-Amidopropionsäureesters darstellt, beweist der folgende Versuch:

10 *g* der Salzsäureverbindung, welche in etwa 400 cm^3 Wasser gelöst waren, wurde in der Kälte mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, bis nach weiterer Zugabe desselben eine Ausscheidung von Chlorsilber nicht mehr erfolgte. Die

Digitized by Google

vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur eine Spur Silber in Lösung, welches durch Schwefelwasserstoff entfernt wurde, und liefert nach entsprechender Concentration beim längeren Stehen im Vacuum grosse, farblose, glasglänzende Krystalle, die den Schmelzpunkt 196° C. (uncorr.) besitzen. Hoogewerff und van Dorp bestimmten den Schmelzpunkt der β-Amidopropionsäure zu 196°. Sowohl der Schmelzpunkt als auch die übrigen Eigenschaften unseres Zersetzungsproductes stimmen mit den Angaben für die Amidosäure überein, so dass an der Identität unseres Productes mit β-Amidopropionsäure wohl nicht zu zweifeln ist. Die Analysen, die wir mit der im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz vorgenommen haben, lieferten die folgenden Resultate:

I. 0·2350 *g* Substanz gaben 0·3510 *g* Kohlensäure und 0·1710 *g* Wasser.

II. 0·2513 *g* Substanz gaben 35 cm^3 Stickstoff bei 18° C. und 758 *mm*.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_3H_7NO_2$
C	40·73	—	40·44
H	8·08	—	7·86
N	—	15·93	15·73

Die β-Amidopropionsäure zeichnet sich durch ausserordentliches Krystallisationsvermögen aus. Wir haben beim langsamen Abdunsten der Lösungen im Exsiccator häufig dicke, fast centimeterlange Krystalltafeln gewonnen, die von Herrn Dr. P. Heberdey mit folgenden Resultaten untersucht wurden:

»Die tafelförmigen Krystalle wegen der bedeutenden Convexität und Corrodirung nicht messbar; die säulenförmigen haben die Prismenfläche schlecht entwickelt.

Krystallsystem rhombisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 1·8638 : 1 : 0·5941$.

Formen: (100)(110)(111).

Digitized by Google

Winkelwerthe:

	Gemessen	Gerechnet
100 : 110	53° 30′	53° 30′
100 : 111	69° 29′	69° 29′
110 : 111	53° 1′	53° 33′
111 : $\bar{1}$11	41° 3′	41° 2′

Auf 100 treten beide Axen aus.«

Die Bildung der β-Amidopropionsäure aus dem β-Lactylharnstoff erfolgt nahezu quantitativ. Wir erhielten aus 20 *g* desselben 26 *g* der Salzsäureverbindung des Amidopropionsäureesters, welche 14 *g* freie Säure lieferte; das entspricht 94% der theoretischen Ausbeute.

Besonders hervorheben müssen wir noch die Leichtigkeit, mit welcher sich die β-Amidopropionsäure esterificiren lässt. Beim Auflösen der Salzsäureverbindung in Alkohol wird schon bei mässiger Wärme die ganze Quantität in den Ester übergeführt.

Der β-Lactylharnstoff ist gegen reducirende Reagentien, wie Zinn und Salzsäure, Zink und Schwefelsäure etc., sehr widerstandsfähig. Natriumamalgam wirkt so wie Natronlauge zersetzend ein. Dabei wird unter Bildung von Ammoniak eine Spaltung in β-Amidopropionsäure und Kohlensäure herbeigeführt.

Einwirkung von Ätznatron.

Die Lösung des β-Lactylharnstoffs in Natronlauge entwickelt erst bei weit vorgeschrittener Concentration Ammoniak. Sowie dieselbe ihr Ende erreicht hat, haben wir die Lösung mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockene abgedampft. Das mit Alkohol in Lösung gebrachte Reactionsproduct wurde wieder in Wasser aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt. Beim allmäligen Abdunsten scheiden sich hellgelb gefärbte Krystallblättchen aus, die dem monoklinen System angehören dürften. Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieser Verbindung aus salzsäurehältigem Alkohol kann eine vollständige Reinigung erzielt werden. Die Analyse dieser wasserfreien, bei 100°

Digitized by Google

getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche beweisen, dass das Chloroplatinat der β-Amidopropionsäure vorliegt.

I. 0·2930 *g* Substanz gaben 0·0975 *g* Platin.
II. 0·3190 *g* Substanz gaben 0·4741 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$2(C_3H_7NO_2+HCl)+PtCl_4$
Pt	33·27	—	33·08
Cl	—	36·54	36·26

Das Natriumhydroxyd hat demnach den β-Lactylharnstoff gemäss der Gleichung

$$C_4H_6N_2O_2+2H_2O = NH_3+CO_2+C_3H_7NO_2$$

zerlegt.

Obwohl die Constitution des Zersetzungsproductes des Succinamids durch die angegebenen Reactionen als bewiesen betrachtet werden konnte, haben wir es doch nicht versäumt, durch die Synthese des β-Lactylharnstoffs die Beweiskette zu schliessen.

Einwirkung von Harnstoff auf β-Amidopropionsäure.

Schmilzt man äquimoleculare Mengen der beiden Körper, wie dies Gries[1] und W. Abt[2] bei Darstellung des Benzoylenharnstoffes vorgenommen haben, so entweicht bei der Temperatur von 180° unter lebhaftem Aufschäumen der Masse Ammoniak. Um die Reaction zu Ende zu führen, ist es nöthig, bis 210—220° zu erhitzen. Nach dem Erkalten ist die Schmelze zu einer glasigen, durchsichtigen, gelbgefärbten Masse erstarrt, welche in heissem Wasser löslich ist. Bei entsprechender Concentration scheiden sich Kryställchen ab, die, von der Mutterlauge getrennt, wieder aus Wasser umkrystallisirt (unter Anwendung von Thierkohle) eine Substanz abscheiden, die schon im Äusseren dem β-Lactylharnstoff ähnlich erscheint. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Verbindung wurde zu

[1] Berl. Ber., *2*, 47.
[2] Journal für prakt. Chemie, 39. 141.

Digitized by Google

271·5° C. (uncorr.) gefunden. Die Analyse ergab ebenfalls die für β-Lactylharnstoff gerechneten Zahlen.

0·2761 *g* Substanz gaben 0·4250 *g* Kohlensäure und 0·1314 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C.....	41·98	42·10
H.....	5·28	5·26

Aus diesen Resultaten geht mit Nothwendigkeit die Identität des Zersetzungsproductes des Succinamids mit β-Lactylharnstoff hervor. Dieser Körper ist auch das einzige Product, welches bei Einhaltung der früher gegebenen Vorschrift aus dem Succinamid entsteht, denn in der Mutterlauge finden sich nur äusserst geringe Quantitäten von β-Amidopropionsäure vor. Lässt man auf Succinamid zu grosse Quantitäten von Kaliumhypobromit einwirken oder findet die Einwirkung bei zu hoher Temperatur statt, dann entsteht eine geringere Menge von β-Lactylharnstoff, dafür aber treten grössere Mengen der Amidosäure auf.

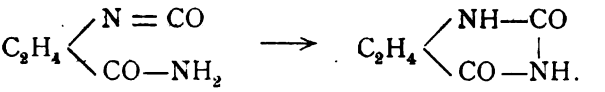
Die Trennung dieser beiden Körper kann sehr leicht mit Hilfe der Salzsäureverbindung des β-Propionsäureäthylesters durchgeführt werden. Die Mengenverhältnisse des Kaliumhypobromits und des Ätzkalis können wie immer variirt werden, ohne dass die Bildung von Nitrilen oder Diaminen erfolgen würde. Diese Thatsache scheint für die Richtigkeit der Hoffmann'schen Ansicht über den Verlauf der Reaction einen Beweis zu liefern. Es würde also auch hier aus dem Succinamid gemäss der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix} + KOBr = H_2O + C_2N_4\begin{matrix}CONK\\CONH_2\end{matrix}$$

zunächst das Kalisalz eines Bromproductes entstehen. Der jedenfalls ausserordentlich labile Complex CO—NKBr würde durch Abspaltung von Bromkalium den Isocyansäurerest bilden. In Folge der Nähe der Gruppe $CONH_2$ würde aber sofort in

Digitized by Google

gewöhnlicher Weise die Bildung eines Harnstoffes (β-Lactylharnstoffes) erfolgen, wie dies die folgenden Formeln veranschaulichen mögen:



Eine ähnliche Reaction tritt, wie Urech[1] und Heintz[2] beobachtet haben, bei Behandlung von Aldehydammoniak mit Cyankalium, welches cyansaures Kali enthält, ein. Dabei wird in guter Ausbeute α-Lactylharnstoff gebildet.

Dass bei der Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das Succinamid erst Bromproducte vorgebildet werden, scheint der folgende Versuch zu beweisen:

Übergiesst man trockenes Succinamid (1 Molekül) mit trockenem Brom (1 Molekül) und lässt die Masse in der Kälte stehen, so entwickelt sich nach einiger Zeit Bromwasserstoff und es resultirt nach dem Verflüchtigen des unverbrauchten Broms ein Product, welches durch verdünnte Kalilauge in gleicher Weise verändert wird, wie das Succinamid durch unterbromigsaures Kali. Das Bromproduct lässt sich indess in reinem Zustande nicht herstellen, da es ziemlich zersetzlich und in seinen Löslichkeitsverhältnissen nicht sehr different von Succinamid ist. Die wässerige Lösung des unreinen Bromproductes gibt mit Silbernitrat keinen Niederschlag. Erst nach längerem Kochen findet Abscheidung von Bromsilber statt.

Dem Succinamid völlig analog verhält sich das

II. Brenzweinsäureamid.

Wir haben dieses Amid aus reiner Methylbernsteinsäure (Temperatur 111·8° C.) nach den Angaben von Henry[3] dargestellt. Das gereinigte Amid zeigte aber nicht den angegebenen

---

[1] Berl. Ber., *6*, 1113.

[2] Annalen der Chemie und Pharmacie, 169, 125.

[3] Compte-rendus, 100, 943.

Digitized by Google

Schmelzpunkt (175°), sondern verflüssigte sich erst bei 225°. Denselben fanden wir bei den verschiedensten durch Umkrystallisiren erhaltenen Fractionen, so dass wir annehmen müssen, dass sich in den Angaben Henry's ein Druckfehler eingeschlichen hat, zumal die Analyse unseres Amids mit den aus der Formel berechneten Zahlen übereinstimmte.

Das Brenzweinsäureamid

$$\begin{array}{l} CH—CH—CONH_2 \quad (1) \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2—CONH_2 \quad (2) \end{array}$$

kann bei gleichem Verlauf der Einwirkung des Kaliumhypobromits, je nachdem die Bildung des CONKBr-Restes in (1) oder (2) erfolgt, zwei verschiedene Producte

$$\begin{array}{l} CH_3—CH—NH—CO \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad CH_2—CO—NH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3—CH—CO—NH \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad CH_2—NH—CO \end{array}$$

β-Methyl-β-Lactylharnstoff (I) α-Methyl-β-Lactylharnstoff (II)

bilden. Die Untersuchung hat gezeigt, dass nur die Verbindung (I) entsteht.

Zur Darstellung des β-Methyl-β-Lactylharnstoffs haben wir je 20 *g* Brenzweinsäure mit der erforderlichen Menge einer gut gekühlten Kaliumhypobromitlösung in der früher beschriebenen Weise behandelt. Nach einigen Tagen wird die Flüssigkeit erwärmt, dann neutralisirt und eingedampft. Alkohol entzieht der Salzmasse das Reactionsproduct und hinterlässt es nach dem Abdestilliren in Form eines farblosen Syrups, der selbst nach monatelangem Stehen nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Auch die Acetylverbindung, welche wir dargestellt haben, ist nicht krystallisationsfähig. Dass die Masse aber wirklich den β-Methyl-β-Lactylharnstoff darstellt, beweist das Verhalten gegen concentrirte Salzsäure. Es wird bei Einwirkung dieser Säure bei der Temperatur von 160° Kohlensäure und Ammoniak abgespalten und β-Amidobuttersäure gebildet. Die Aufarbeitung des Röhreninhaltes haben wir in der Weise, wie es bei der β-Amidopropionsäure angegeben ist, vorgenommen.

Digitized by Google

Durch Zersetzung der zunächst gewonnenen Salzsäureverbindung mit Silberoxyd erhielten wir endlich eine zerfliessliche Masse, die krystallinisch erstarrte. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Substanz stellt feine, zu kugeligen Drusen verwachsene Krystallnadeln dar, die von absolutem Alkohol und Äther nicht gelöst werden. Der Schmelzpunkt wurde zu 184° C. (uncorr.) gefunden. Die Analyse der im Vacuum zur Constanz getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche zur Formel $C_4H_9NO_2$ führten.

I. 0·2772 *g* Substanz gaben 0·4719 *g* Kohlensäure und 0·2155 *g* Wasser.

II. 0·2089 *g* Substanz gaben 25·2 cm^3 Stickstoff bei 19° C. 753·9 *mm*.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C.....	46·42	—	46·60
H.....	8·64	—	8·73
N.....	—	13·75	13·59

Die Amidobuttersäure liefert ein schön krystallisirtes Chloroplatinat. Dasselbe scheidet sich seiner Leichtlöslichkeit halber erst beim längeren Stehen einer concentrirten Lösung ab und lässt sich von den Mutterlaugen durch Absaugen nur unvollkommen trennen. Sättigt man die Lösung der Rohausscheidung in concentrirter Salzsäure bei 0° mit Chlorwasserstoff und lässt dieselbe durch einige Zeit (8—10 Tage) unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen, so bilden sich sehr grosse, orangerothe Krystalle der Platindoppelverbindung, die indess bei der krystallographischen Untersuchung, welche Herr Dr. Haberdey so freundlich war vorzunehmen, keine stimmenden Werthe lieferten. Er theilt diesbezüglich Folgendes mit:

»Die einzelnen Krystallflächen sind derart corrodirt, dass nur Schimmermessung möglich war. Es lässt sich weder η noch das Axenverhältniss auch nur einigermassen genau feststellen, da die Messungen bei den verschiedenen Krystallen ausserordentlich schwanken. Der ganzen Austheilung der Flächen

Digitized by Google

nach scheint monoclines System vorzuliegen, und erhalten unter diesen Voraussetzungen die an den Krystallen ausgebildeten Flächen die Indices:

$$(010)(110)(011)(\bar{1}11).$$

Die (010)-Flächen sind gross entwickelt, die Fläche $(\bar{1}11)$ fehlt bei einzelnen Krystallen.

Die gemessenen Winkel sind:

$110:011$	$52—54^1/_2°$
$110:0\bar{1}1$	$78—81°$
$010:011$	$64—66°$
$011:01\bar{1}$	$50—52°$
$011:\bar{1}11$	$41—42°$

Die optischen Verhältnisse nicht bestimmbar.«

Die Analysen des bei 100° getrockneten Productes ergaben Werthe, die zur Formel $2(C_4H_9NO_2+HCl)+PtCl_4$ führten.

I. 0·4606 *g* Substanz gaben 0·1457 *g* Platin.
II. 0·4207 *g* Substanz gaben 0·5883 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
Pt	31·61	—	31·57
Cl	—	34·59	34·61

Aus der Amidobuttersäure haben wir durch Einwirkung von Kaliumnitrit bei Gegenwart von Salzsäure die zugehörige Oxybuttersäure dargestellt. Hiezu wurden 10 *g* des Amidoproductes in 100 cm^3 einer 10% Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge von salpetrigsaurem Kali in der Siedhitze allmählig versetzt. Nach beendigter Gasentwicklung wurde die Lösung im Vacuum zur Trockene gebracht und mit Alkohol extrahirt.

Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein saurer stickstofffreier Syrup, der mit Phosphorchlorid behandelt wurde. Das hiebei entstehende Chlorproduct wird vom Phosphoroxychlorid durch Destillation getrennt. Der Rückstand gibt bei

Digitized by Google

Behandlung mit absolutem Alkohol den Ester einer Monochlorbuttersäure. Derselbe besass nach entsprechender Reinigung den Siedepunkt von 169·5° und zeigte alle Eigenschaften, welche Balbiano[1] für den β-Chlorbuttersäureester als charakteristisch anführt. Der Siedepunkt dieser Verbindung ist zu 168—171° C. angegeben. Es ist daher das Zersetzungsproduct der Amidobuttersäure als β-Chlorbuttersäure anzusprechen und damit scheint die Eingangs angegebene Formel des β-Methyl-β-Lactylharnstoffes sichergestellt.

III. Malonamid.

Das Malonamid ist nicht so reactionsfähig wie die bereits besprochenen Säureamide, zumal dasselbe bei der Einwirkung des Kaliumhypobromits fast vollständig zersetzt wird, selbst wenn die Reaction in sehr verdünnter, gut gekühlter Lösung vorgenommen wird.

Tropft man aber auf Malonamid (1 Molekül) allmählig Brom (1 Molekül), so findet nach einiger Zeit unter Entwicklung von Bromwasserstoff, Lösung des Amids statt, ohne dass eine erhebliche Temperaturerhöhung erfolgen würde.

Wird zu der resultirenden Masse kalte, verdünnte Kalilauge ($^1/_5$ normal) zufliessen gelassen, bis die Lösung neutrale Reaction angenommen hat, so scheiden sich farblose Blättchen einer bromhältigen Verbindung[2] ab. Dieselbe wird beim Erwärmen mit Kali unter Abspaltung von Bromkalium gelöst. Die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdampfen einen Rückstand, aus welchem durch Behandlung mit siedendem absoluten Alkohol eine bromfreie Substanz gewonnen werden kann, die nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in Form grosser Blätter, die zu Rosetten verwachsen waren, erhalten wurde. Die Substanz hat saure Reaction, ist in kaltem Wasser

[1] Berl. Ber. 10, 1749.

[2] Das Bromproduct ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Beim längeren Kochen tritt Zersetzung unter Bildung von Bromwasserstoff ein. Wir konnten die Verbindung nicht in analysenreinem Zustande erhalten, da uns eine völlige Abtrennung von unverändert gebliebenem Malonamid nicht gelang.

Digitized by Google

und Alkohol wenig, leicht aber in der Hitze löslich. Sie schmilzt bei 153—156° C. unter Zersetzung und zeigt alle Eigenschaften der Hydantoinsäure. Gries[1] gibt an, dass die Hydantoinsäure bei ungefähr 160° unter Zersetzung schmilzt. Die Ausbeute ist schlecht und wird durch das oftmalige Umkrystallisiren beträchtlich geschmälert. Wir erhielten aus 10*g* Malonamid circa 0·2*g* reine Substanz.

Vor einiger Zeit hat S. Blumenfeld[2] unter dem Namen Cinchomeronazid eine Verbindung beschrieben, welche durch den Abbau des Cinchomeronamids mit Kaliumhypobromid gebildet wird. Er gab für diese Substanz die folgende Constitutionsformel

$$C_5H_3N\begin{cases}CO—NH\\ \quad\quad|\\ CO—NH\end{cases}$$

Für diese Auffassung bestimmend war das Verhalten dieser Verbindung gegen Salzsäure bei hoher Temperatur. Dabei entsteht neben Kohlensäure und Ammoniak, β-Amidopyridin-γ-Carbonsäure, γ-Amidopyridin-β-Carbonsäure und Cinchomeronsäure. Letztere wurde allerdings nur in sehr kleinen Quantitäten erhalten.

Mit Rücksicht auf die von Hoogewerff und van Dorp beim Phtalamid erhaltenen Resultate und den im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen war es wahrscheinlich, dass auch das Cinchomeronazid ein Hornstoffderivat darstellt. Desshalb haben wir versucht durch Erhitzen von β-Amidopyridin-γ-Carbonsäure mit Harnstoff das Cinchomeronazid zu bilden. Der Versuch hat indess ein negatives Resultat ergeben.

Erhitzt man das Gemenge der beiden Körper auf 180 bis 200° C., so tritt lebhafte Ammoniakentwicklung, die bald ihr Ende erreicht hat, ein. Die Schmelze ist intensiv grün gefärbt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Angesäuertes (HCl)-Wasser löst das Reactionsproduct fast vollständig auf. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich ein schwer lösliches Product

---

[1] Berl. Ber. 2, 107.

[2] Monatshefte für Chemie, 1895, 709.

Digitized by Google

ab, welches nach entsprechender Reinigung in Form feiner Nadeln erhalten wird. Dieselben zersetzen sich bei 270° C. total ohne zu schmelzen und liefern bei der Analyse Zahlen (C 42·64%, H —3·15%), welche die Verschiedenheit dieser Verbindung vom Cinchomeronazid (C = 51·53, H = 3·06) darthun.

Da nach dem angegebenen Verfahren die Bildung des Cinchomeronazids nicht zu erzielen war, so werden wir, um die Auffassung desselben als Harnstoffderivat zu festigen, weitere Versuche anstellen.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Malon- und Cyanessig-Säure

von

Ludwig Braun.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

I. Isobutyraldehyd und Malonsäure.

Seit Komnenos im Jahre 1883[1] durch Condensation von Acet- und Propionaldehyd mit Malonsäure zu ungesättigten einbasischen Säuren gekommen war, wurde nur noch der letztere Aldehyd[2] wiederholt derselben Einwirkung unterworfen; zur Gewinnung höherer Homologer ist jedoch dieser Weg nicht weiter betreten worden.

Einer Anregung des Herrn Hofrathes Lieben folgend, liess ich Isobutyraldehyd auf Malonsäure einwirken, um so zu Isohexensäuren zu gelangen.

Ich erhitzte zunächst 10 *g* Isobutyraldehyd, der durch Polymerisation gereinigt war, 10 *g* Malonsäure und 5 *g* Eisessig am Rückflusskühler im Wasserbade auf 100°. Die Malonsäure ging unter Kohlensäureentwicklung in Lösung. Nachdem letztere aufgehört hatte, was nach 10 Stunden der Fall war, wurde das gesammte Reactionsgemisch der fractionirten Destillation unterworfen. Es ging zuerst unveränderter Aldehyd, sodann Essigsäure und zum Schlusse in ganz geringer Menge zwischen 203 und 220° ein dickflüssiges Öl über, das sauer reagirte.

---

[1] Komnenos, Annalen, 218, S. 166.

[2] Zinke und Küster, Berichte, 22, S. 494; 24, S. 260 und 908; 26, S. 2104. — Viefhaus, Berichte, 26, S. 915. — Fittig, Annalen, 283, S. 82

Digitized by Google

Durch Kochen mit Bariumcarbonat und Wasser am Rückflusskühler wurde die Säure ins Bariumsalz überführt. Beim Abdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb ein amorphes, gelb gefärbtes Salz. Dasselbe wurde zwischen Filtrirpapier ausgepresst und bei 105° zum constanten Gewichte getrocknet.

0·508 *g* gaben 0·320 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2Ba$
Ba	37·03	37·74

Da dieser Versuch schlechte Ausbeuten an hochsiedender Säure ergab, modificirte ich denselben nach der Angabe Komnenos'[1] dahin, dass ich unter einem Überdrucke von 760 *mm* im Wasserbade auf 100° erhitzte. Dabei bemerkte ich eine langsamere Kohlensäureentwicklung, die nach 60—70stündigem Erhitzen beendet war. Ich bekam auf diese Weise aus 100 *g* Isobutyraldehyd, 100 *g* Malonsäure und 50 *g* Eisessig nach mehrfachem Fractioniren 30 *g* hochsiedendes Öl.

Wesentlich besser gestaltete sich die Ausbeute dadurch, dass ich abweichend von Komnenos der Essigsäure 10% Essigsäureanhydrid zusetzte. Ich erhielt hiebei aus 150 *g* Isobutyraldehyd, 150 *g* Malonsäure, 68 *g* Eisessig und 7 *g* Essigsäureanhydrid nach oftmaligem Fractioniren 90 *g* zwischen 203 und 220° übergehendes Öl.

Da durch Fractioniren kein constanter Siedepunkt zu erreichen war, destillirte ich das Öl anhaltend mit Wasserdämpfen. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das Destillat, das im Anfange milchig trübe war, nicht mehr sauer reagirte. Der Destillationsrückstand, der mit Ausnahme der auf ihm schwimmenden harzigen Producte ganz klar war, reagirte noch stark sauer.

Das Destillat wurde mit Calciumcarbonat neutralisirt, und da zeigte es sich, dass noch immer Öltröpfchen auf der Flüssigkeit schwammen. Daher wurde letztere der Destillation unter-

[1] Annalen, 218, S. 166.

Digitized by Google

worfen, bis kein Öl mehr überging. Dieses bestand zum Theile, wie später gezeigt werden wird, aus Isocaprolacton. Nachdem vom überschüssigen Calciumcarbonat in der Wärme filtrirt worden war, wurde die Flüssigkeit bis zur Hautbildung am Wasserbade eingedampft und dann im Vacuum über Schwefelsäure abdunsten gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich rein weisse, seidenglänzende Krystalle ab. Es wurden durch fractionirte Krystallisation drei Fractionen Kalksalz bereitet. Dieselben wurden bei 105° zum constanten Gewichte getrocknet und behufs Calciumbestimmung geglüht.

Fraction I. 0·1760 *g* Salz gaben 0·037 *g* CaO.
Fraction II. 0·5953 *g* Salz gaben 0·124 *g* CaO.
Fraction III. 0·3565 *g* Salz gaben 0·0788 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2Ca$
	I.	II.	III.	
Ca.....	14·93	14·86	15·77	15·03

Die erste Fraction wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die freie Säure mit Äther ausgezogen und nach Verjagung des Lösungsmittels im Vacuum destillirt. Die gesammte Menge ging bei einem Drucke von 20 *mm* bei 116° über. Die Analyse ergab:

0·138 *g* gaben 0·112 *g* H_2O und 0·32 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_2$
H.....	9·01	8·77
C.....	63·40	63·15

Die zweite und dritte Fraction wurden wie oben zerlegt und behandelt. Die freie Säure destillirte bei 20 *mm* Druck zwischen 110 und 116° über.

Da vermuthet wurde, dass die Säure ein Gemisch von αβ und βγ-Isohexensäure wäre, wurde die freie Säure von jeder der drei Fractionen genau nach der Angabe Fittig's[1] mit

[1] Annalen, 283, S. 51.

Digitized by Google

Schwefelsäure (1 Theil H_2SO_4, 1 Theil H_2O) behandelt, um die letztere Säure in Isocaprolacton zu verwandeln. In der That bildete sich bei jeder der drei Fractionen eine Menge hievon, bei der ersten wenig, bei der zweiten und dritten bedeutend mehr, und als die unverändert gebliebene Säure nochmals in gleicher Weise behandelt wurde, bildeten sich noch Spuren von Lacton.

β-Oxyisocapronsäure.

Wie oben erwähnt wurde, reagirte der Rückstand der Destillation mit Wasserdämpfen stark sauer. Um die harzigen Producte zu entfernen, wurde derselbe mit Natriumcarbonat gesättigt, filtrirt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Säure der Lösung mit Äther entzogen. Nach dem Verjagen des letzteren hinterblieb die Säure als eine dicke farblose Flüssigkeit. Sie konnte trotz monatelangem Stehen über Schwefelsäure und Ätzkali im Vacuum nicht krystallinisch erhalten werden. Beim Abkühlen mit fester Kohlensäure und Äther erstarrte sie zu einer gelatinösen Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wurde.

Es wurde zunächst durch Absättigung mit Calciumcarbonat das Kalksalz dargestellt, das aber nach dem Verdunsten der Lösung im Exsiccator als syrupöse Masse zurückblieb. Daher wurde durch Fällen des Kalksalzes mit Silbernitrat das Silbersalz dargestellt, das als voluminöser Niederschlag ausfiel. Nach Absaugung desselben und Waschen mit kaltem Wasser wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt. Im trockenen Zustande hält es sich recht gut an der Luft.

0·330 *g* gaben 0·1487 *g* Ag.
0·265 *g* gaben 0·111 *g* H_2O und 0·2915 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$
C.....	30·00	30·02
H	4·65	4·7
Ag	45·06	45·18

Digitized by Google

Die aus dem Silbersalze wieder freigemachte Säure war ganz farblos und konnte auch nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Sie löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht.

Als die freie Säure der Destillation unter gewöhnlichem Drucke unterworfen wurde, ging zwischen 203 und 220° ein dünnflüssigeres Öl über; die ersten Tropfen des Destillates waren milchig trübe, was von abgespaltenem Wasser herrührte. Nach mehrmaliger Destillation wurde das Destillat in der Kälte mit Natriumcarbonat gesättigt, und da zeigte es sich, dass ein Theil des Öles ungelöst blieb. Dasselbe wurde mit Äther der Lösung entzogen, und es stellte sich heraus, dass dasselbe Isocaprolacton war. Das Natriumsalz der Säure wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die freie Säure mit Wasserdämpfen destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Der Destillationsrückstand enthielt nichts mit Äther Ausziehbares.

Dem Destillate wurde die Säure mit Äther entzogen; nach Verjagung desselben wurde die Säure, wie früher angegeben, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Es bildete sich nur eine geringe Menge Lacton, während der grösste Theil der Säure, die als α,β-Isohexensäure erkannt wurde, unverändert blieb.

Es hatten sich also bei der Destillation der Oxysäuren α,β- und β,γ-Isohexensäure gebildet, welch' letztere zum grössten Theile beim Destilliren, vielleicht schon beim Entstehen in das isomere Isocaprolacton übergeht:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH.CH_2.COOH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CH_2\!-\!CH_2$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\!-\!\!-\!\!-\!CO$$

Um zu sehen, ob nicht etwa bei Condensation von Isobutyraldehyd mit Malonsäure, falls das Reactionsgemisch nicht höher als 100° erhitzt wird, die Reaction bei der Bildung der β-Oxyisocapronsäure stehen bleibe und die ungesättigten Säuren, respective das Isocaprolacton erst bei der Destillation entstehen, wurde eine neue Menge Isobutyraldehyd, Malonsäure, Eisessig und Essigsäureanhydrid in den früher erwähnten

Digitized by Google

Verhältnissen bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung unter Druck auf 100° erwärmt. Sodann wurde das Reactionsgemisch im Vacuum bis 100° destillirt. Als dann der Destillationsrückstand mit Wasserdämpfen destillirt wurde, ging nur eine ganz geringe Menge ungesättigter Säure über, während die Hauptmenge sich als die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige β-Oxyisocapronsäure erwies.

Die Reaction zwischen dem Aldehyde und der Säure findet demnach nach Art der Aldolcondensation zunächst ohne Wasserabspaltung statt:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CHO + CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!\overset{OH}{\underset{|}{C}}\!H\!-\!CH\!<\!\!\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

Die so gebildete Säure spaltet aber schon bei ihrer Bildung Kohlensäure ab und geht in die β-Oxyisocapronsäure über:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.\overset{OH}{\underset{|}{C}}\!H.CH\!<\!\!\begin{matrix}COOH\\\underline{COOH}\end{matrix} =$$

$$= CO_2 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!\overset{OH}{\underset{|}{C}}\!H\!-\!CH_2.COOH.$$

Letztere Säure geht dann beim Destilliren durch Wasserabspaltung in die ungesättigten Säuren, respective das Isocaprolacton über:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overset{\underline{OH\ H}}{\underset{|\ \ |}{CH.CH}}.CH.COOH = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH =$$

$$= CH.COOH.$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overset{\underline{H\ OH}}{\underset{|\ \ |}{C.CH}}.CH_2COOH = H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH.CH_2COOH$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH.CH_2.COOH = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CH_2\!-\!CH_2$$

$$O\!-\!-\!-\!-CO.$$

Digitized by Google

Isocaprolacton.

Wie schon früher bemerkt wurde, entstanden beim Fractioniren der ungesättigten Säuren, sowie beim Behandeln derselben mit verdünnter Schwefelsäure bedeutende Mengen Lactons. Dasselbe zeigte im Vacuum bei 20 *mm* Druck einen Siedepunkt von 95°, bei gewöhnlichem von 207°.

Die Elementaranalyse ergab:

0·204 *g* gaben 0·1585 *g* H_2O und 0·4705 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_2$
H	8·63	8·77
C	62·9	63·1

Das Lacton wurde mit Barytwasser gekocht, mit Kohlensäure abgesättigt, filtrirt und aus dem Filtrate durch Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz hergestellt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ergab die Analyse:

0·2015 *g* gaben 0·0914 Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$
Ag	45·36	45·18

In seinen übrigen Eigenschaften stimmt das Lacton mit dem von Fittig[1] beschriebenen überein.

α,β-Isohexensäure.

$(CH_3)_2.CH.CH = CH.COOH.$

Um aus dem Gemenge der α,β- und β,γ-Isohexensäure erstere zu isoliren, wurde jenes, wie schon früher bemerkt wurde, wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Nachdem die letzten Spuren des Lactons durch Destillation der mit Natriumcarbonat gesättigten Lösung entfernt waren,

[1] Annalen, 200, S. 58 94; Annalen, 208, S. 37, 111.

Digitized by Google

wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Säure im Dampfstrome überdestillirt, das Destillat ausgeäthert und die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und nach Verjagung des Äthers das farblose Öl für sich destillirt. Die gesammte Menge ging bei 211—212° über. Die Elementaranalyse ergab:

0·239 *g* gaben 0·552 *g* CO_2 und 0·189 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_2$
H	8·78	8·77
C	62·98	63·15

Die Säure ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von schweissähnlichem Geruche; sie ist specifisch leichter als Wasser und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist sie sehr leicht löslich. Mit geringen Mengen Wasser ist sie mischbar; fügt man jedoch weiter Wasser hinzu, so scheiden sich Öltröpfchen aus, die erst bei Zugabe von viel Wasser verschwinden.

Kühlt man die wasserfreie Säure mit fester Kohlensäure ab, so erstarrt sie krystallinisch, zerfliesst jedoch wieder bei Zimmertemperatur.

α,β-Isohexensaures Calcium. Es wurde durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser dargestellt. Die kalt gesättigte Lösung des Salzes trübte sich beim Erwärmen. Beim Abdunsten der Lösung im Exsiccator schieden sich weisse, seidenglänzende, zu gitterförmigen Gebilden vereinigte Krystalle ab. Die Analyse ergab:

0·7675 *g* zwischen Filtrirpapier ausgepresstes Salz verloren im Toluolbade 0·250 *g* H_2O; daraus berechnen sich 32·57 %, während sich für 7 Moleküle 32·14 % berechnen.

0·5175 *g* im Toluolbade getrocknetes Salz ergab 0·1095 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2Ca$
Ca.....	15·11	15·03

Digitized by Google

α,β-Isohexensaures Silber. Es wurde durch Kochen der Säure mit Silberoxyd und Wasser dargestellt; es ist in heissem Wasser löslicher als in kaltem und scheidet sich beim langsamen Erkalten in Nädelchen aus, die sich an der Luft gut halten. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet es sich hingegen in sandähnlichen Wärzchen aus. Die Analyse ergab:

0·243 *g* gaben 0·1185 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9O_2Ag$
Ag	48·76	48·86

α,β-Dibromisocapronsäure.

$(CH_3)_2CH.CHBr.CHBr.COOH$.

Zu einer abgewogenen Menge der Säure, die in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst war, wurde unter Eiskühlung aus einer gewogenen Pipette Brom zufliessen gelassen. Die addirte Menge Brom entsprach ziemlich genau der berechneten. Der Schwefelkohlenstoff wurde sodann im Vacuum abdunsten gelassen, wobei sich das Dibromid in fester Form abschied. Dasselbe war schwach gelb gefärbt. Es wurde zwischen Filtrirpapier ausgepresst und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, wobei es sich in farblosen Krystallen abschied. Es zeigte den Schmelzpunkt von 127°.

0·2505 *g* gaben 0·3435 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}Br_2O_2$
Br.....	58·35	58·39

Constitutionsbeweis der α,β-Isohexensäure.

Wenn der Säure thatsächlich die beigelegte Constitutionsformel zukommt, das heisst wenn sie die doppelte Bindung zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatome enthält, so darf sie

Digitized by Google

nach Fittig[1] erstens bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen werden, zweitens muss sie bei schonender Oxydation eine gut krystallisirende, nicht in Oxylacton umwandelbare Dioxysäure geben, und endlich drittens darf ihr Hydrobromid beim Kochen mit Wasser und Natriumcarbonat kein Lacton liefern.

Dass die Säure der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure widersteht, wurde schon früher gezeigt; da auch die beiden anderen Kriterien, wie im Folgenden gezeigt werden soll, dafür sprechen, so kann ihr nur folgende Constitutionsformel zukommen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH=CH.COOH.$$

Oxydation.

10 *g* der Säure wurden in 1 *l* Wasser mit Natriumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und dazu unter Kühlung auf 0° und fortwährendem Umschütteln 13·8 *g* Kaliumpermanganat in 2% Lösung langsam zutropfen gelassen. Jeder eingefallene Tropfen entfärbte sich sofort und alsbald trat Geruch nach Isobutyraldehyd auf. Nachdem vom Braunstein abfiltrirt war, wurde die Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirte, mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisirt und hierauf auf ein kleines Volum eingedampft. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Noch beim zehnten Male hinterliess der Äther eine nicht unerhebliche Menge einer festen Säure. Nach Verjagung des Äthers wurde das Reactionsgemisch zur Entfernung der flüchtigen Säuren im Dampfstrome destillirt, wobei unverändert gebliebene Isohexensäure mit den Wasserdämpfen überging.

Der Destillationsrückstand wurde behufs Entfernung der entstandenen Oxalsäure, die qualitativ nachgewiesen wurde, mit Calciumcarbonat in der Hitze gesättigt und die filtrirte Lösung eingeengt.

Um zu prüfen, ob etwa eine zu Lactonbildung geneigte Säure entstanden war, wurde mit Salzsäure stark angesäuert

[1] Annalen, 283, S. 47.

Digitized by Google

und aufgekocht. Die abgekühlte Lösung wurde sodann mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Verdunsten nichts. Es war mithin keine derartige Säure entstanden.

Die schwach alkalische Lösung wurde daher wieder stark angesäuert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verjagung des letzteren hinterblieb ein Krystallbrei, der zwischen Filtrirpapier abgepresst und aus einem Gemenge von Äther und Petroleumäther, in welch letzterem die entstandene Säure schwer löslich ist, umkrystallisirt. Nach langsamem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieben kleine, farblose, zu Rosetten vereinigte Nädelchen, die im Vacuum getrocknet wurden. Sie zeigten den Schmelzpunkt von 108°. Ich bekam aus 10 *g* Hexensäure 1 *g* reine Dioxysäure.

0·1925 *g* gaben 0·140 *g* H_2O und 0·3435 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_4$
C.....	48·66	48·65
H	8·08	8·11

Durch Erwärmen mit Calciumcarbonat und Wasser wurde das Kalisalz dargestellt. 0·131 *g* im Toluolbade zum constanten Gewichte getrocknetes Salz gaben beim Glühen 0·0225 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_4)_2Ca$
Ca.....	12·26	12·03

Als ich das Silbersalz durch Erwärmen der Säure mit Wasser und Silberoxyd darstellen wollte, wurde alsbald ein Silberspiegel sichtbar und es trat deutlicher Geruch nach Isobutyraldehyd auf. Da mir keine weiteren Mengen α,β-Dioxycapronsäure zur Verfügung standen, um das Silbersalz durch Fällen der Säure mit Silbernitrat darzustellen, musste ich auf die Bereitung desselben verzichten.

Digitized by Google

β-Bromisocapronsäure.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHBr.CH_2COOH.$$

α, β-Isohexensäure wurde mit ungefär der $1^1/_2$-fachen Volummenge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen. Es bildete sich eine klare Lösung. Nach etwa 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur waren zwei Schichten sichtbar. Unter häufigem Umschütteln wurde weitere sieben Tage stehen gelassen, bis beide Schichten sich deutlich trennten. Sodann wurde das Öl mit Eiswasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali stehen gelassen. Weder hiebei, noch beim Abkühlen erstarrte es.

Nun wurde es in wässeriges Natriumcarbonat eingetragen; es trat zunächst Kohlensäureentwicklung ein, und bei gelindem Erwärmen war der Geruch nach Isopropyläthylen bemerkbar. Das entweichende Gas condensirte sich in einer gut gekühlten Vorlage zu einer beweglichen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, die begierig Brom addirte. Das Bromadditionsproduct zeigte bei 20 *mm* Druck den Siedepunkt von 74—76°.

Die Analyse ergab:

0·3865 *g* gaben 0·6203 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2$
Br	68·29	69·56

Um zu sehen, ob bei der Wechselwirkung des Hydrobromids und der Natriumcarbonatlösung nicht auch Lacton entstanden sei, wurde nach dem Abdestilliren des Amylens noch einige Zeit am Rückflusskühler gekocht und dann destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging nichts über. Es war also kein Lacton entstanden.

II. Cyanessigsäure und Isobutyraldehyd.

Fiquet[1] und Bechert haben bereits durch Condensation von aromatischen Aldehyden und Cyanessigsäure, ersterer

[1] Berichte, 25, Ref. S. 207; Berichte, 27, Ref. S. 262 und 575.

Digitized by Google

auch von Acetaldehyd Körper erhalten, die aus ihren Componenten durch Austritt eines Moleküls Wasser entstehen und so Halbnitrile ungesättigter zweibasischer Säuren darstellen. Die Reaction verläuft demnach ebenso wie bei der Einwirkung von Malonsäure, nur dass die wahrscheinlich vorübergehend entstehende Oxysäure sich nicht isoliren lässt.

Ich erhitzte Cyanessigsäure und Isobutyraldehyd, der durch Polymerisation gereinigt war, in äquimolecularen Mengen im geschlossenen Rohre acht Stunden lang auf 100°. Das stark fluorescirende Gemisch roch nur schwach nach Isobutyraldehyd. Zur Entfernung der gebildeten harzigen Producte wurde jenes mit Wasser übergossen und mit Natriumcarbonat neutralisirt, wobei nur eine geringe Menge eines klebrigen Öles ungelöst blieb; letzteres wurde mit Äther ausgezogen. Die wässerige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein gelbliches Öl ausschied. Dieses mit Äther der wässerigen Lösung entzogen, wurde einigemale mit Wasser gewaschen, um die überschüssige Cyanessigsäure, die viel löslicher ist als die neu entstandene Säure, zu entfernen. Nach Verjagung des Äthers wurde sodann das Öl unter Durchsaugen von Luft im Vacuum bei 100° getrocknet; beim nachherigen Abkühlen erstarrte es zu einem festen, schwach gelblich gefärbten Krystallkuchen. Die Säure wurde zwischen Filtrirpapier ausgepresst und aus einem Gemenge von Äther und Petroleumäther, in welch letzterem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels fielen herrliche centimeterlange Nadeln und Blättchen aus. Ich erhielt so aus 100 *g* Cyanessigsäure und 90 *g* Isobutyraldehyd 60 *g* der neuen Säure.

I. 0·360 *g* gaben bei 18° und 750 *mm* Druck 33 cm^3 N.
II. 0·214 *g* gaben 0·1245 *g* H_2O und 0·475 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_9O_2N$
C.....	60·53	60·43
H	6·46	6·47
N	10·44	10·7

Digitized by Google

Im reinen Zustande zeigt die Nitrilsäure einen Schmelzpunkt von 87—88°. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroleumäther, leicht löslich; sie ist sehr hygroskopisch und zerfliesst beim Liegen an feuchter Luft. Dieselbe addirt kein Brom; selbst bei eintägigem Stehen der Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff, in welchem ein Tropfen Brom eingetragen worden war, trat keine Entfärbung ein.

Wird die Säure mit einer 10% Kalilauge (4 KOH : 1 Säure) übergossen, so tritt klare Lösung ein, aber schon nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es tritt Geruch nach Isobutyraldehyd auf. Beim Kochen ist der Zerfall vollständig, und als Endproducte erhält man Isobutyraldehyd, Ammoniak, Malonsäure, etwas Kohlensäure und in ganz geringer Menge eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure, deren Silbersalz 47·56% Silber ergab, während sich für $C_6H_9O_2Ag$ 48·86% berechnen.

Das Kalksalz der Nitrilsäure wurde durch Erwärmen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser dargestellt. Dasselbe ist in kaltem, wie in warmem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus concentrirten kalten Lösungen in farblosen Nadeln.

0·34 *g* verloren im Toluolbade bis zum constanten Gewichte getrocknet 0·077 *g* H_2O. Daraus berechnen sich 22·7% Wasser, während sich für 5 Moleküle 22·1% berechnen.

0·2625 *g* trockenes Salz gaben 0·0455 *g* CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_8O_2N)_2Ca$
Ca....	12·38	12·65

Das Silbersalz, durch Erwärmen der Säure mit Silberoxyd und Wasser bereitet, ist in kaltem und heissem Wasser leicht löslich. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich rein weisse, zu Rosetten vereinigte Nadeln aus, die, in feuchtem Zustande an die Luft gebracht, sich sofort verfärben.

Digitized by Google

0·2015 *g* Salz gaben 0·088 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8O_3NAg$
Ag.....	44·06	43·82

Wird die Nitrilsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so tritt Kohlensäureabspaltung ein, und es destillirt zwischen 164 und 170° eine leicht bewegliche neutrale Flüssigkeit über, deren Geruch an Blausäure erinnert. Als Rückstand hinterbleibt eine schwarze zähe Masse, und man erhält gerade nur die Hälfte der berechneten Menge Nitrils.

Dieses siedet in reinem Zustande bei 166°, im Vacuum bei 20 *mm* bei 65°.

0·2305 *g* gaben bei 18° und 738 *mm* Druck 30·5 cm^3 N.
0·2965 *g* gaben 0·2505 H_2O und 0·8205 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_9N
C.....	75·47	75·78
H	9·38	9·47
N.....	15·15	14·73

Das Nitril addirt begierig Brom und liefert ein krystallisirendes Dibromid, das bei ungefähr 30° schmilzt. Die Analyse, durch Glühen mit Kalk ausgeführt, ergab:

0·2893 *g* gaben 0·4378 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_9Br_2N$
61·6	62·7

Verseifung des Nitrils.

I. Mit Kalilauge: Das Nitril wurde mit einer 10% Kalilauge (3 KOH : 1 Nitril) am Rückflusskühler gekocht. Obzwar es in Wasser unlöslich ist, geht die Verseifung doch rasch von

Digitized by Google

Statten. Als der Geruch nach dem Nitril verschwunden war, und kein Ammoniak mehr entwich, wurde erkalten gelassen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach Verjagung des letzteren wurde die entstandene Säure anhaltend mit Wasserdämpfen destillirt, bis das Destillat, das im Anfange milchig trübe war, nicht mehr sauer reagirte. Demselben wurde die Säure mit Äther entzogen.

Der Destillationsrückstand reagirte, wie zu erwarten war, stark sauer. Denn, wie Fittig[1] lehrte, entsteht beim Kochen mit 10% Kalilauge sowohl aus α,β- als auch aus β,γ-ungesättigten Säuren zum Theile β-Oxysäure, was auch die Analyse des aus dem saurem Rückstand dargestellten Silbersalzes zeigt:

0·325 *g* gaben 0·1445 Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$
Ag.....	44·46	45·18

Aus einem Theile der mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure wurde durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser das Silbersalz dargestellt:

0·4035 *g* gaben 0·197 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9O_3Ag$
Ag.....	48·82	48·87

Der andere Theil der Säure wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und ging quantitativ in das Isocaprolacton über, das durch seinen Siedepunkt, durch seine Unlöslichkeit in wässriger Natriumcarbonatlösung und durch seine Überführbarkeit in γ-Oxysäure, die beim Kochen in saurer Lösung wieder ins Lacton übergeht, identificirt wurde.

II. Mit Salzsäure. Das Nitril wurde mit rauchender Salzsäure übergossen und unter Erwärmen auf 100° Salzsäuregas eingeleitet. Alsbald verschwand der Geruch des Nitrils, und beim

[1] Annalen, 283, S. 58.

Digitized by Google

Erkalten schieden sich Krystalle von Chlorammonium aus. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit mit Äther ausgezogen. Nach dem Verjagen desselben hinterblieb nur Isocaprolacton, welches wie oben identificirt wurde.

Darnach dürfte dem Nitrile folgende Constitutionsformel zukommen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH.CH_2CN,$$

wornach es als das Nitril der Brenzterebinsäure anzusprechen wäre. Daraus könnte man für die Nitrilsäure auf die Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH.CH\!<\!\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}$$

rückschliessen. Die Bildung einer so constituirten Säure durch Condensation von Isobutyraldehyd und Cyanessigsäure könnte man sich leicht erklären, wenn man, wie es bei der Condensation von Isobutyraldehyd und Malonsäure thatsächlich der Fall ist, die intermediäre Bildung einer Oxysäure annimmt, welch letztere erst Wasser abspaltet:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CHO+CH_2\!<\!\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH.OH.CH\!<\!\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\overline{H}.CH.\overline{OH}.CH\!<\!\begin{matrix}COOH\\CN\end{matrix}=$$

$$=H_2O+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH.CH\!<\!\begin{matrix}COOH\\CN\end{matrix}$$

Mit dieser Formel im Widerspruche, wie ich glaube, scheint jedoch das Verhalten der Säure gegen Brom zu stehen. Die Unfähigkeit Brom zu addiren, würde sich bei einer Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH=C\!<\!\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix}$$

Digitized by Google

dadurch erklären lassen, dass das eine doppelt gebundene Kohlenstoffatom mit den beiden anderen Valenzen an zwei so elektronegative Gruppen als Cyan und Carboxyl gebunden ist. Man müsste jedoch dann annehmen, dass beim Erhitzen der Säure unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung die doppelte Bindung gegen die Methylgruppen wandert, was mir jedoch unwahrscheinlich erscheint.

Welche dieser beiden Formeln der Säure zukommt, oder ob sie etwa ein Gemenge beider Isomeren ist, das müssen weitere Versuche lehren.

Schliesslich erfülle ich nur eine angenehme Pflicht, wenn ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath A. Lieben, für die zahlreichen, im Laufe meiner Arbeit mir ertheilten Rathschläge an dieser Stelle meinen innigsten Dank ausspreche.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. IV. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

X. SITZUNG VOM 16. APRIL 1896.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 104, Abth. II. a, Heft IX—X (November bis December 1895) und Abth. II. b, Heft IX—X (November—December 1895), womit nun der Druck dieses Bandes in allen Abtheilungen vollendet ist. Ferner ist erschienen: Bd. 105, Abth. I—II (Jänner—Februar 1896).

Das Comité für die Stiftung einer Erinnerungs-Medaille zur siebzigsten Geburtstagsfeier Julius Thomsen's in Kopenhagen übermittelt der kaiserlichen Akademie ein Exemplar dieser Medaille in Bronze.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, dankt für die ihm zum Abschlusse seines Unternehmens, auf Grund der Negative von Mondphotographien der Lick-Sternwarte einen Mondatlas herzustellen, von der kaiserlichen Akademie gewährte Subvention.

Das w. M. Herr Prof. F. Lippich in Prag übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Dreitheiliger Halbschatten-Polarisator«.

Das c. M. Prof. Dr. R. v. Wettstein übersendet eine im botanischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von stud. med. G. W. Maly: »Untersuchungen über Verwachsungen und Spaltungen von Blumenblättern«.

Der Secretär legt eine Abhandlung des Herrn J. Sobotka, Supplent an der k. k. Staatsrealschule im IV. Bezirke Wien, vor, betitelt: »Einige Constructionen der Schnittcurven von Umdrehungsflächen mit Ebenen«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Prof. am k. k. Elisabeth-Gymnasium im V. Bezirke in Wien, übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (13. Fortsetzung).

Digitized by Google

Herr Prof. Max Rosenfeld an der k. k. Staatsrealschule in Teschen übersendet folgende Mittheilung: »Über die Abkürzung der Expositionszeit bei der Erzeugung von Photographien mit Röntgen-Strahlen«.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Julius A. Reich, Chemiker in Wien, vor, welches die Aufschrift führt: »Beschreibung der Darstellung einer Reihe neuer Verbindungen nach einem neuen Verfahren«.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner v. Marilaun überreicht eine Abhandlung vom stud. phil. August Ginzberger in Wien: »Über einige *Lathyrus*-Arten aus der Section *Eulathyrus* und ihre geographische Verbreitung«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang legt eine Abhandlung des Prof. Müller-Erzbach in Bremen vor, mit dem Titel: »Neue Versuche über die Fernwirkung der Adsorptionskraft und ihre Abnahme bei zunehmender Dicke der adsorbirten Schichten«.

Herr Hofrath v. Lang übergibt ferner eine für die Sitzungsberichte bestimmte Fortsetzung seiner »Versuche über Interferenz elektrischer Wellen«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien von Herrn Johann Heilpern ausgeführte Arbeit: »Über das sogenannte Carbothiacetonin«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit von Herrn Georg Gregor aus dem Universitätslaboratorium in Czernowitz: »Zur Constitution der Monoäthyl-β-Resorcylsäure«.

Herr Dr. Hans Meyer, Assistent bei der Lehrkanzel für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien überreicht eine Arbeit: »Über Anemonin« (I. Mittheilung).

Digitized by Google

Zur Constitution der Monoäthyl-β-Resorcylsäure

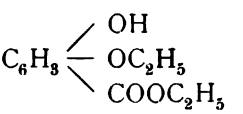
von

Georg Gregor.

Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. R. Přibram in Czernowitz.

In der vor wenigen Monaten veröffentlichten Arbeit[1] »Über die Einwirkung von Jodäthyl auf β-resorcylsaures Kalium« erwähnte ich die Gründe, die mich bestimmen, der aus den Reactionsproducten isolirten Monoäthyl-β-Resorcylsäure statt der erwarteten freien Phenolgruppe eine Carbonylgruppe zuzusprechen. Seither habe ich einige auf die weitere Klärung dieses Problems abzielende Erfahrungen gewonnen, über welche ich im Nachstehenden berichten will. Wenn auch eine Reihe weiterer einschlägiger Versuche sehr erwünscht ist, glaube ich mit dieser Mittheilung desshalb nicht zurückhalten zu sollen, da dieses Gebiet auch von anderer Seite in den Kreis der Untersuchungen einbezogen wurde und ich selbst in der Folge nicht in der Lage sein werde, diese Arbeit fortzusetzen.

Wie ich schon in der oberwähnten Abhandlung angedeutet habe, ist anzunehmen, dass, wofern die Monoäthyl-β-Resorcylsäure eine Phenolsäure wäre, ihr Ester



[1] Monatshefte 1895, S. 881.

Digitized by Google

in Kalilauge löslich sein müsste, denn soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, sind alle eine intacte Phenolgruppe enthaltenden Substanzen in Alkalien löslich. Dementsprechend legte ich auf die Darstellung dieses Esters und auf sein Verhalten zu Kalilauge das Hauptgewicht.

Um von vornherein die Entstehung der sich eventuell bildenden diäthylirten Säure, respective ihres Esters, hintanzuhalten, äthylirte ich nicht die Resorcylsäure, wie ich l. c. angeführt habe, sondern ging vom Kalisalz der reinen Monoäthyl-β-Resorcylsäure[1] aus. Auf diese Weise konnte bei der nachfolgenden Behandlung mit überschüssigem Jodäthyl nur der Ester der monoäthylirten Säure entstehen.

Je 2 *g* des bei 100° C. getrockneten Kalisalzes wurden in circa $^1/_2$ *l* absoluten Alkohols gelöst, zu dieser auf dem Wasserbade erwärmten Lösung 20 *g* Jodäthyl successive zutropfen gelassen und das Ganze 12 Stunden auf dem Wasserbade zur Beendigung der Reaction erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung destillirte ich den Alkohol und das überschüssige Jodäthyl ab und nahm den Rückstand in Äther, der den etwa gebildeten Ester hätte lösen müssen, auf.

Der filtrirte ätherische Auszug wurde hierauf mit einem gleichen Volum 1% wässeriger Kalilauge etwa 5 Minuten lang geschüttelt und nach dem Absitzenlassen die ätherische Schichte abgehoben, welche nach dem Verdunsten des Äthers eine schwach braungefärbte krystallinische Masse hinterliess. Letztere aus Alkohol umkrystallisirt, stellte farblose, nadelförmige, lange Kryställchen dar, die bei 45° C. im Capillarrohre schmolzen und sich mit wässeriger Eisenchloridlösung nicht färbten.

---

[1] Dasselbe wurde durch genaues Neutralisiren der Säure mit Kaliumcarbonat und Abdampfen bis zur Krystallisation erhalten. Es krystallisirt in Schuppen.

0·523 *g* des bei 120° C. getrockneten Salzes gaben nach dem Abrauchen mit conc. Schwefelsäure 0·205 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
K	17·7	17 5

Digitized by Google

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·265 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0·1598 *g* Wasser und 0·607 *g* Kohlensäure.

II. 0·3655 *g* Substanz gaben im Zeisel'schen Methoxylapparate 0·8117 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$
	I	II	
C.....	62·45	—	62·85
H.....	6·69	—	6·66
OC_2H_5....	—	42·52	42·85

Wie die vorstehende Analyse lehrt, hat sich thatsächlich der erwartete Ester gebildet. Behufs weiterer Identificirung wurde derselbe verseift; die isolirte und entsprechend gereinigte organische Säure gab eine schwache Eisenreaction und schmolz im Capillarrohre bei 154° C., Eigenschaften, die der Monoäthyl-β-Resorcylsäure zukommen.

Auch in der wässerigen Kalilauge konnte ich nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Extraction mit Äther nur Monoäthyl-β-Resorcylsäure nachweisen. Wenn man den reinen Ester mit verdünnter Kalilauge kurze Zeit schüttelt und hierauf die Lösung mit Äther extrahirt, so geht ein Theil des unveränderten Esters in den Äther über, während ein anderer Theil als Kalisalz in der wässerigen Lösung verbleibt und nach dem Ansäuern als freie Säure isolirbar ist.

Aus dem vorstehenden Versuchsmateriale glaube ich demnach den Schluss ziehen zu dürfen, dass bei der Einwirkung von Jodäthyl auf monoäthyl-β-resorcylsaures Kalium in alkoholischer Lösung der Äthylester der letzteren Säure entsteht und dass dieser schon in der Kälte nach kurzer Zeit durch Kalilauge verseifbar ist. Die Unlöslichkeit des Esters in verdünnter Kalilauge ist ein Grund dafür, dass im Moleküle desselben keine intacte Phenolgruppe, sondern die desmotrope Form als Carbonyl enthalten ist.

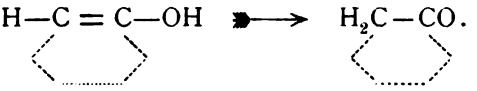
Digitized by Google

St. v. Kostancki und J. Tambor,[1] die fast gleichzeitig mit mir die Erstdarstellung der Monoäthyl-β-Resorcylsäure vornahmen, geben dieser Säure nur auf das Ergebniss der Analyse gestützt eine Constitutionsformel, die eine freie Phenolgruppe enthält; ähnlich verfuhren Tiemann und Parrisius[2] bei Interpretirung der von ihnen dargestellten Monomethyl-β-Resorcylsäure. Wenn ich auf das vorbeschriebene Verhalten des Esters zu Kalilauge gestützt, ihre Ansichten nicht theilen kann und für die Annahme der erwähnten Carbonylgruppe plaidiren muss so habe ich vor den erwähnten Forschern den Vortheil voraus, die Thatsache der unmöglichen oder sehr schwierigen Darstellung der diäthylirten Säure erklären zu können, denn weil keine weitere Hydroxylgruppe im Moleküle der Säure vorkommt, so kann auch eine weitere Äthoxylirung nicht stattfinden.

Vielleicht liegt in unserem Falle eine ähnliche Atomumlagerung vor, wie sie Schraube und Schmidt[3] und fast gleichzeitig Bamberger[4] bei den Diazoverbindungen beobachtet haben. Unter dem Einflusse von Alkalien gehen nämlich gewisse Diazoverbindungen sehr leicht in die Isodiazoverbindungen (Nitrosamine) über:

$$R—N=N—OH \longrightarrow R—NH—NO.$$

In unserem Falle:



[1] Berl. Ber., Jahrg. 1895, II., S. 2308.
[2] Berl. Ber., Bd. 13, 2357.
[3] Berl. Ber., 27, 514 (1894).
[4] Berl. Ber., 679, 2582, 2939 (1894).

Digitized by Google

Über das sogenannte Carbothiacetonin

von

Johann Heilpern.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Hlasiwetz hat im Anschluss an seine Untersuchungen über das Asa foetida-Öl die Producte der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aceton und Mesityloxyd bei Gegenwart von Ammoniak[1] bearbeitet und hat gefunden, dass dabei ein schwefelhältiger, krystallinischer Körper entsteht, dem er die Formel $C_{30}H_{32}N_6S_9$ ertheilt. Derselbe wird durch Salzsäure in die Verbindung $C_{36}H_{72}N_{10}S_6$ übergeführt.

Städeler[2] hat bei Behandlung einer mit Ammoniak gesättigten Acetonlösung mit Schwefelwasserstoff einen schwefelhältigen, als Thiacetonin ($C_{18}H_{19}NS_4$) bezeichneten Körper erhalten. Die von Hlasiwetz gewonnene Substanz betrachtet er als Carbothiacetoninsulfhydrat und denkt sich die Bildung dieser Verbindung dadurch, dass das aus Ammoniak und Schwefelkohlenstoff entstehende sulfocarbaminsaure Ammoniak mit Aceton das Carbothioacetoninsulfhydrat ($C_{20}H_{20}N_2S_6$) liefert.

Mulder[3] dagegen, welcher die Einwirkung von trisulfocarbonsaurem und sulfocarbaminsaurem Ammoniak auf Aceton studirte, ist der Ansicht, dass die von Hlasiwetz erhaltene Substanz trisulfocarbonsaures Acetonin darstellt. Als Acetonin bezeichnet Städeler die Base $C_9H_{18}N_2$, welche durch Zersetzung des schwefligsauren Acetonammoniaks entsteht.

---

[1] Ann. der Chemie und Pharm. 76, 294.

[2] Ann. der Chemie und Pharm. 111, 311, 316.

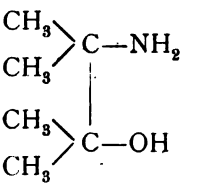
[3] Ann. der Chemie und Pharm. 111, 228.

Digitized by Google

Heintz[1] kommt endlich auf Grund seiner Untersuchungen über das Diacetonamin und Triacetonamin zu der Folgerung, dass das Acetonin Städeler's keinen einheitlichen Körper, sondern ein Gemisch von Diacetonamin und Triacetonamin darstellt. Mit dem Nachweis der Nichtexistenz des Acetonins wurde selbstverständlich die Ansicht Städeler's über die Constitution des von Hlasiwetz zuerst erhaltenen schwefelhältigen Productes hinfällig. Heintz fand überdies, dass der nach dem Verfahren von Hlasiwetz dargestellte Körper als ein Gemenge von mindestens zwei Substanzen betrachtet werden muss, deren Trennung ihm nicht gelang.

Diese verschiedenen, sich widersprechenden Angaben haben mich veranlasst, die Einwirkungsproducte des Schwefelkohlenstoffes auf Aceton bei Gegenwart von Ammoniak neuerdings zu untersuchen, und ich will in den folgenden Blättern über die Ergebnisse meiner Arbeit berichten, muss aber gleich vorausschicken, dass keiner der genannten Forscher die schwefelhältige Substanz in reinem Zustande gehabt hat, und dadurch sind die Differenzen in den Angaben bedingt.

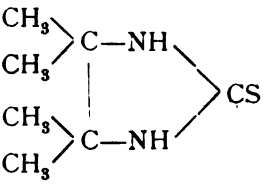
Die schwefelhältige Verbindung, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff und Aceton gebildet wird, ist nach der Formel $C_7H_{14}N_2S$ zusammengesetzt und soll als Pinakolylsulfoharnstoff bezeichnet werden. Die Entstehung derselben dürfte dadurch zu Stande kommen, dass das Aceton durch das sulfocarbaminsaure Ammon, das bei der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff erst entsteht, zu einer pinakonartigen Verbindung



reducirt, beziehungsweise condensirt wird. Dieses so vorgebildete Product würde durch das gleichzeitig gebildete Schwefelcyanammonium in Pinakolylsulfoharnstoff

[1] Ann. der Chemie und Pharm. 201, 202.

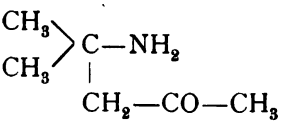
Digitized by Google



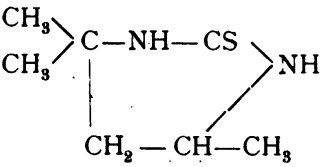
(I)

verwandelt werden.

Es wäre aber auch möglich, dass die Bildung der Schwefelverbindung von obiger Zusammensetzung aus dem Diacetonin



erfolgt, dadurch, dass dasselbe durch die reducirende Wirkung des sulfocarbaminsauren Ammoniaks und des Sulfocyanammoniums in den Körper von folgender Constitution



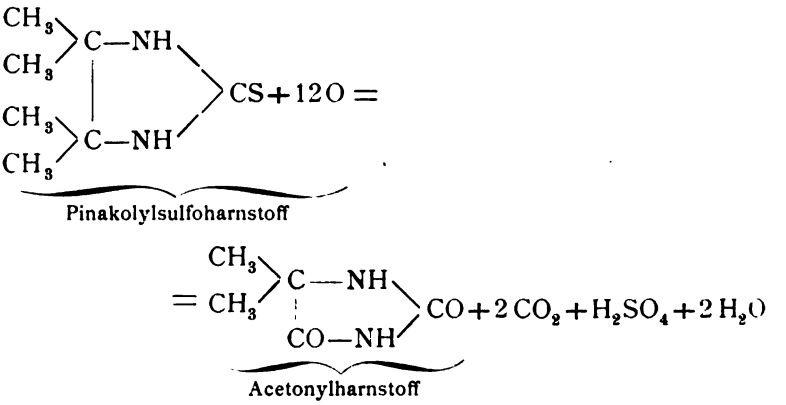
(II)

umgewandelt wird.

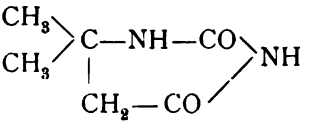
Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln hätte sich durch die Untersuchung der entschwefelten Producte ergeben können. Da aber bei den verschiedenen Entschwefelungsversuchen, die ich durchgeführt habe, nur harzige oder nicht charakterisirbare Substanzen erhalten wurden, musste auf diesen Weg verzichtet werden. Mit günstigem Erfolge wurde jedoch die Frage nach der Constitution durch Oxydationsversuche erledigt. Der Pinakolylsulfoharnstoff wird durch Kaliumpermanganat unter Abspaltung von Schwefel als Schwefelsäure unter Bildung von Kohlensäure zu Acetonylharnstoff[1] im Sinne der Gleichung

[1] Urech, Ann. der Chemie und Pharm. 264, 255. — Der Acetonylharnstoff ist in der Literatur auch als α-Oxyisobutylharnstoff bezeichnet, dürfte aber wohl besser Dimethylhydantoin oder α-Methyl-α-Lactylharnstoff genannt werden.

Digitized by Google



oxydirt. Die Entstehung dieser Verbindung scheint die Formel I für den Pinakolylsulfoharnstoff sicherzustellen, zumal ein nach II constituirter Körper bei der Oxydation entweder in α-Amidoisobuttersäure oder in ein Harnstoffderivat von folgender Form



zerfallen müsste.

Dass das bei der Oxydation entstehende Product wirklich Acetonylharnstoff ist, konnte durch die Spaltung desselben in α-Amidoisobuttersäure, Kohlensäure und Ammoniak festgestellt werden.

Nach diesen Vorbemerkungen will ich nun die Darstellung und Eigenschaften des Pinakolylsulfoharnstoffes beschreiben.

Darstellung des Pinakolylsulfoharnstoffes.

Ich habe in cylindrischen, verschliessbaren Präparatengläsern je 45 *g* Aceton in einem gleich grossen Volumen vollkommen reinen Schwefelkohlenstoffes gelöst und mit 110 *cm*³ Ammoniak überschichtet und das Ganze in verschlossenem Zustand an einem kühlen Orte bei einer Temperatur von 10 bis 20° C. sich selbst überlassen. Schon nach wenigen Minuten färbt sich die wässerige Flüssigkeit gelblich, späterhin intensiv rothgelb, während sich die specifisch schwerere Ölschichte verkleinert. Nach 4—5 Tagen erscheinen in den Resten der

Digitized by Google

letzteren vereinzelte, farblose, stark glänzende Krystalle, die sich ziemlich rasch vermehren. Die ölige Schichte ist in der Regel nach 10 Tagen vollkommen verschwunden gewesen, die Lösung schied aber bei weiterem Stehen noch reichliche Mengen des krystallisirten Productes ab, und erst dann, als ich eine Vermehrung dieses letzteren nicht mehr beobachten konnte, was nach circa 3 Wochen der Fall war, habe ich die Aufarbeitung vorgenommen.

Die Ausscheidung *(A)* wurde von der äusserst übelriechenden Flüssigkeit *(B)* durch Absaugen getrennt und das Abgesaugte mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Ablaufende farblos erschien. Dieses Rohproduct bildet eine bräunlichgelbe, von klebrigen Beimengungen begleitete, krystallinische Masse, die selbst in heissem Wasser kaum löslich ist. Zur Entfernung der noch immer anhaftenden, widerlich riechenden Verunreinigungen wurde das Ganze in eine grosse Retorte gebracht und so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis die Destillate vollkommen geruchlos waren; dabei zerfiel die Substanz zu einem lockeren Pulver. Das so vorgereinigte Product wurde nunmehr mit Alkohol behandelt. In der Siedehitze löst sich fast Alles mit braungelber Farbe auf. Beim Erkalten scheidet die Lösung schwach gefärbte, glänzende Krystallkörner ab; aus den Laugen kann nach theilweisem Abtreiben des Alkohols noch eine weitere Quantität des Körpers erhalten werden. Die letzten Mutterlaugen endlich trocknen zu einer braunen, harzigen Masse ein, aus welcher charakterisirbare Producte nicht mehr abzuscheiden waren; die Menge derselben war jedoch ziemlich gering. Eine vollständige Reinigung der Substanz wird durch vier- bis fünfmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von etwas Thierkohle erzielt, wobei der Schmelzpunkt endlich constant wird. Der so gewonnene Pinakolylsulfoharnstoff stellt ein lockeres Haufwerk farbloser, schwach glänzender Krystalle dar, die unter dem Mikroskop als kleine, vierseitige, zugespitzte Prismen erschienen. Die Ausbeute ist bei Einhaltung der angegebenen Darstellungsweise nicht ungünstig. Ich erhielt aus 720 *g* Aceton, welches in 16 Portionen verarbeitet wurde, trotz der ziemlich verlustbringenden Reinigung 220 *g* reinen Pinakolylsulfo-

Digitized by Google

harnstoff. Derselbe ist zumeist von schwach gelblichweisser Farbe, vollkommen geruchlos und zeichnet sich durch seinen intensiv bitteren Geschmack aus. Während er in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich ist, nehmen Alkohol und Äther, Essigäther, Aceton und Chloroform denselben in der Hitze leicht auf, ebenso Salzsäure und Essigsäure. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz wurde zu 240—243° C. (uncorr.) gefunden. Dabei beobachtet man, dass schon bei circa 210° schwache Gelbfärbung eintritt. Da die Verbindung Feuchtigkeit sehr hartnäckig zurückhielt, so wurden die für die Analysen verwandten Proben anhaltend bei der Temperatur von 100° C. im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Resultate sind:

I. 0·2127 *g* Substanz gaben 0·4133 *g* Kohlensäure und 0·1531 *g* Wasser.
II. 0·1733 *g* Substanz gaben 0·3390 *g* Kohlensäure und 0·1296 *g* Wasser.
III. 0·1848 *g* Substanz gaben 30·5 cm^3 Stickstoff bei 23·5° C. und 754·7 *mm*.
IV. 0·2167 *g* Substanz gaben 32·8 cm^3 Stickstoff bei 16° C. und 751·0 *mm*.
V. 0·1705 *g* Substanz gaben 0·2541 *g* Baryumsulfat.
VI. 0·1805 *g* Substanz gaben 0·2623 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	52·99	53·34	—	—	—	—
H	7·99	8·31	—	—	—	—
N	—	—	18·15	17·43	—	—
S	—	—	—	—	20·47	19·96

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass die Verbindung sauerstofffrei ist und rechnet sich die Formel $C_7H_{14}N_2S$. Dieselbe verlangt:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	53·16	53·16
H	8·85	8·15
N	17·73	17·79
S	20·25	20·22

Digitized by Google

Die angegebene Formel habe ich durch eine Molecular-gewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktserniedrigungs-methode controlirt. Als Lösungsmittel wurde Phenol verwendet.

g Phenol	*g* Sub-stanz	Auf 100 *g* Lösungsmittel *g* Substanz	Beob-achtete Depression	Con-stante	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet
16·0050	0·3968	2·48	0·565	70	173·3	158

Der Pinakolylsulfoharnstoff ist indifferent, insofern er nämlich weder mit Säuren, noch mit Metallsalzen Verbindungen eingeht. Löst man die Substanz in concentrirter Salzsäure auf und lässt die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure langsam abdunsten, so bildet sich eine firnisartige Masse, die nach Zugabe von Wasser eine reichliche krystallinische Abscheidung liefert, welche sich jedoch als unveränderte Substanz durch den Schmelzpunkt zu erkennen gab. Ebensowenig gelang es, eine Platindoppelverbindung des offenbar sehr zersetzlichen Chlorhydrates zu erhalten.

Einwirkung von Jodäthyl. Die Substanz wurde mit etwa der dreifachen Menge Jodäthyl im Einschmelzrohre erhitzt, wobei erst bei der Temperatur von 130° C. eine Einwirkung stattfindet. Nach etwa 3 Stunden ist der Röhreninhalt in eine braune, dickliche Masse verwandelt, die sich in Wasser nach dem Abdunsten des Jodäthyls vollkommen auflöst. Da aus der Lösung krystallisirte Producte nicht zu erhalten waren, habe ich die wässerige Flüssigkeit mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, um die entsprechende Chlorverbindung zu gewinnen. Dieselbe stellt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels einen schwach gelb gefärbten Syrup dar, welcher nach längerem Stehen zu einer firnissartigen Masse eintrocknet.

Platindoppelverbindung. Die Lösung dieser Chlorverbindung in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, bildet beim Abdunsten kleine Krystallblätter. Dieselben werden nach dem Umkrystallisiren in Form orangerother, kleiner Tafeln erhalten, die bei der Temperatur von 161—163° C. (uncorr.), ohne Zersetzung zu erleiden, schmelzen. Die Platinbestimmung,

Digitized by Google

die ich ausgeführt habe, macht es wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung des Jodäthyls auf den Pinakolylsulfoharnstoff ein Wasserstoff durch Äthyl vertreten wird und demzufolge die Platinverbindung die Formel $[C_7H_{13}(C_2H_5)N_2S + HCl]_2 + PtCl_4$ besitzt. Die Platinbestimmung, die mit der im Vacuum bei 100° C. getrockneten Substanz vorgenommen wurde, ergab:

0·2932 *g* Substanz gaben 0·0726 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Pt	24·42	24·87

Die Äthylverbindung des Pinakolylsulfoharnstoffs gibt auch mit Goldchlorid eine schön krystallisirte Doppelverbindung, welche jedoch ausserordentlich zersetzlich ist und beim Umkrystallisiren Gold abscheidet. Deshalb habe ich eine Analyse des Körpers nicht ausgeführt.

Da gut charakterisirbare Substitutionsproducte aus dem Pinakolylsulfoharnstoff nicht zu erhalten waren, so habe ich Versuche ausgeführt, den Schwefel zu entfernen. Zu diesem Ende wurde die Verbindung mit metallischem Kupfer, mit Zinn und Salzsäure, mit Jodwasserstoffsäure unter den verschiedensten Verhältnissen in Reaction gesetzt. Bei all' diesen Processen fand Abspaltung von Schwefel, beziehungsweise Austritt von Schwefelwasserstoff statt; die entschwefelten Producte indessen waren meist von harziger Beschaffenheit oder so zersetzlich, dass eine nähere Untersuchung nicht ausgeführt werden konnte. Natriumamalgam, das auch in Verwendung gezogen wurde, greift die Verbindung trotz anhaltender Einwirkung nicht an. Durch Brom wird die Substanz bei Gegenwart von Wasser schon in der Kälte angegriffen. Wendet man so viel desselben an, bis die Lösung braun gefärbt ist, so lässt sich in derselben freie Schwefelsäure nachweisen; das daneben entstehende Zersetzungsproduct ist jedoch nicht in brauchbare Formen zu bringen gewesen.

Einen besseren Erfolg hatten Oxydationsversuche, wobei sich die Anwendung von Kaliumpermanganat als vortheilhaft

Digitized by Google

erwiesen hat. Der Pinakolylsulfoharnstoff wird im Sinne der Gleichung

$$C_7H_{14}N_2S+8KMnO_4 = C_5H_8N_2O_2+K_2SO_4+ \\ +2K_2CO_3+2KOH+2H_2O+8MnO_2$$

in Acetonylharnstoff verwandelt.

Einwirkung von Kaliumpermanganat.

Ich habe die Oxydation in drei Partien mit je 30 *g* des Pinakolylsulfoharnstoffes ausgeführt. Derselbe wurde in einen Kolben eingebracht, mit Wasser durchfeuchtet und hierauf eine circa achtelnormal Kaliumpermanganatlösung in kleinen Portionen allmälig eingetragen. Die Menge des Kaliumpermanganates war etwas (200 *g*) geringer als es die oben angeführte Gleichung erfordert. Anfänglich wird das Permanganat rasch zersetzt, später verlangsamt sich die Reaction und gegen das Ende ist es nothwendig, durch anhaltendes Erhitzen die Zersetzung herbeizuführen. Die vom ausgeschiedenen Braunstein filtrirte Lösung ist fast farblos und wird unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure concentrirt. Als dieselbe auf circa $1^1/_2$ *l* eingeengt war, habe ich in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und hierauf am Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Salzrückstand gab an Alkohol das Oxydationsproduct in der Siedhitze leicht und vollkommen ab. Die vereinigten alkoholischen Lösungen hinterliessen einen gelblichbraun gefärbten Syrup, der nach einiger Zeit zu krystallisiren begann. Um die letzten Mengen von Kaliumsulfat, die in demselben enthalten waren, zu entfernen, habe ich die wässerige Lösung mit Bleiacetat vorsichtig ausgefällt (das Oxydationsproduct ist mit Blei nicht fällbar). Das entbleite, eingeengte Filtrat scheidet beim Stehen schwach gelb gefärbte Krystallkörner ab. Sobald eine Vermehrung derselben nicht mehr zu beobachten war, wurden dieselben von einer kleinen Quantität einer dicklichen Mutterlauge durch Absaugen getrennt.

Die Rohausscheidung wurde, um die letzten Spuren von Mineralsalzen zu entfernen, in Essigäther gelöst. Die filtrirte Lösung schied beim Erkalten prächtig glänzende, fast farblose

Digitized by Google

Krystalle ab, die zu ihrer völligen Reinigung noch einmal aus Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurden. Der so gewonnene Acetonylharnstoff bildet kleine, farblose, lebhaft glänzende Krystallkörner, die dem triklinen System angehören. Herr Hofrath v. Lang hat die Freundlichkeit gehabt, eine krystallographische Untersuchung derselben vorzunehmen. Er theilt hierüber Folgendes mit: »Die gut ausgebildeten Krystalle gehören dem triklinen System an. Vorherrschend sind die Flächen (001), (010), (1$\bar{1}$1) und ($\bar{1}\bar{1}$1); untergeordnet treten die Flächen (100), (110), (111) und ($\bar{1}$11) auf.

Aus den beobachteten Winkeln

$$\begin{aligned} 100 : 1\bar{1}1 &= 46^\circ\,17' \\ 1\bar{1}0 : 010 &= 37\ \ 5 \\ 010 : 001 &= 83\ 41 \\ 001 : 100 &= 100\ 50 \\ 111 : 010 &= 47\ 51 \end{aligned}$$

ergibt sich das Axenverhältniss

$$a : b : c = 1 : 0{\cdot}8241 : 0{\cdot}6540$$

und die Winkel zwischen den Axen

$$\begin{aligned} bc &= 82^\circ\,14' \\ ca &= 78\ 16 \\ ab &= 81\ 59 \end{aligned}$$

Der Acetonylharnstoff ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich; von Alkohol und Essigäther wird er in der Hitze leicht, von Äther aber schwierig aufgenommen. Die wässerige Lösung reagirt neutral; sie gibt weder mit Silber-, noch mit Kupfer- und Bleisalzen Fällungen. Der Schmelzpunkt wurde bei 175° C. (uncorr.) gefunden. Die Analysen dieses krystallwasserfreien, bei 100° C. getrockneten Productes lieferten Werthe, welche mit den aus der Formel $C_5H_8N_2O_2$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·2135 *g* Substanz gaben 0·3680 *g* Kohlensäure und 0·1187 *g* Wasser.

II. 0·2687 *g* Substanz gaben 0·4614 *g* Kohlensäure und 0·1510 *g* Wasser.

Digitized by Google

III. 0·1933 *g* Substanz gaben 37·9 *cm*³ Stickstoff bei 21° C. und 757 *mm*.

IV. 0·1553 *g* Substanz gaben 29·5 *cm*³ Stickstoff bei 16° C. und 743 *mm*.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet
C	47·01	46·83	—	—	46·88
H	6·18	6·24	—	—	6·25
N	—	—	22·28	21·65	21·88

Die angegebene Formel konnte ich durch eine Moleculargewichtsbestimmung und durch die Untersuchung einiger Verbindungen bestätigen. Die Moleculargewichtsbestimmung ergab:

g Phenol	*g* Substanz	Auf 100 *g* Lösung *g* Substanz	Beobachtete Depression	Constante	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet
19·2122	0·2019	1·04	0·55	70	131	128

Die Ausbeute an Oxydationsproduct ist in Folge des Umstandes, dass ein Theil des Pinakolylsulfoharnstoffes durch das Kaliumpermanganat vollständig verbrannt wird, nicht sehr günstig; ich erhielt aus 20 *g* circa 2 *g* reines Oxydationsproduct.

Goldverbindung. Beim Abdunsten einer salzsauren Lösung des Acetonylharnstoffes, die mit Goldchlorid versetzt war, scheiden sich nadelförmige, schwach gelb gefärbte, lebhaft glänzende Krystalle ab, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Durch zweimaliges Umkrystallisiren wird die Verbindung rein erhalten, was sich durch den constanten, bei 161—162° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt zu erkennen gibt. Die im Vacuum bei 100° getrocknete Substanz ergab:

I. 0·2868 *g* Substanz gaben 0·0888 *g* Gold.

II. 0·2694 *g* Substanz gaben 0·2432 *g* Chlorsilber.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	I.	II.
Au	30·96	—
Cl	—	22·32

Diese Werthe führen zu der Formel

$$2(C_5H_8N_2O_2)+AuCl_4H+2H_2O.$$

Dieselbe verlangt

	Berechnet	Gefunden
Au	31·19	30·96
Cl	22·50	22·32

Diese abnorme Zusammensetzung hat mich veranlasst, die Goldverbindung wiederholt darzustellen. Dabei wurde dieselbe stets von angegebenem Schmelzpunkt und von gleicher Zusammensetzung gefunden, so dass kein Zweifel obwalten kann, dass hier ein chemisches Individuum und nicht etwa ein Gemenge vorliegt. Eine ähnliche Zusammensetzung zeigt überdies auch die Auriverbindung des Harnstoffes, welcher, wie Heintz[1] gezeigt hat, nach der Formel $AuHCl_4+2CON_2H_4+H_2O$ constituirt ist. Es scheint somit, dass auch die substituirten Harnstoffe die Fähigkeit besitzen, solche abnorm zusammengesetzte Auriverbindungen zu bilden.

• Silberverbindung. Beim Schütteln einer nicht allzu verdünnten wässerigen Lösung des Acetonylharnstoffes mit frischgefälltem Silberoxyd wurden namhafte Quantitäten Silbers aufgelöst. Die filtrirte Lösung scheidet beim Abdunsten im Vacuum ein weisses, ziemlich lichtbeständiges Salz ab; dasselbe erscheint unter dem Mikroskop als ein Aggregat von kleinen Krystalltafeln. Die wasserfreie, bei 100° getrocknete Substanz zeigte einen Silbergehalt, welcher mit dem aus der Formel $C_5H_7AgN_2O_2$ gerechneten übereinstimmt.

0·3438 *g* Substanz gaben 0·1562 *g* Silber.

---

[1] Ann. der Chemie und Pharm. 202, 264.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Ag.....	45·44	45·88

Dass das Oxydationsproduct des Pinakolylsulfoharnstoffes mit dem Acetonylharnstoff Urech's identisch ist, wird durch die

Einwirkung von Salzsäure

bewiesen. Er wird dabei im Sinne der Gleichung $C_5H_8N_2O_2 + 2H_2O + HCl = C_4H_9NO_2 + CO_2 + NH_4Cl$ zersetzt. Die Spaltung erfolgt quantitativ bei der Temperatur von 160° C. Je 2 *g* der Substanz wurden mit 40 cm^3 concentrirter Salzsäure in Einschmelzröhren eingetragen und während 2—3 Stunden auf der angegebenen Temperatur erhalten. Beim Öffnen entweicht eine bedeutende Menge von Kohlensäure. Die Lösung wurde rasch im Vacuum abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit schwefelsaurem Silber gefällt. Das Filtrat vom Chlorsilber, mit Wasser behandelt, gab eine fast farblose Flüssigkeit, die nach dem Concentriren mit Barytwasser so lange gekocht wurde, als Ammoniakentwicklung zu beobachten war; hierauf wurde der Überschuss des Ätzbarytes durch Kohlensäure in der Siedehitze ausgefällt. Die von dem Baryumcarbonat getrennte Flüssigkeit lieferte nach dem Eindampfen beim Stehen über Schwefelsäure schöne, farblose, ziemlich grosse Krystalltafeln, die einen intensiv süssen Geschmack besassen. Durch Umkrystallisiren konnte diese mit α-Amidoisobuttersäure identische Substanz rein erhalten werden. Dieselbe schmilzt nicht, beginnt aber bei 280° C. zu sublimiren. Durch vorsichtiges Abdunsten einer wässerigen Lösung derselben über Schwefelsäure wurden grosse, tafelförmige Krystalle erhalten. Herr Dr. Heberdey war so freundlich, dieselben einer krystallographischen Messung zu unterziehen. Er berichtet hierüber:

»Die Krystalle sind durchsichtig, tafelförmig, beiderseitig ausgebildet. Die einzelnen Flächen sind gekrümmt und geben zahlreiche nebeneinander liegende Signale. Die Fläche (001) gross entwickelt, die Fläche (110) nach der *c*-Axe sehr verkürzt. Die Krystalle sind spaltbar nach (110), weniger gut nach (100).

Digitized by Google

Vorhandene Flächen (110), (001), (100) Spaltflächen.
Krystallsystem: monoklin.
$a : b : c = 1{\cdot}176382 : 1 : \varkappa$.
$\eta = 86° 09'$.
Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

$110 : 11\bar{0}$	99° 10′
$110 : \bar{1}\bar{1}0$	80 50
$110 : 001$	87 30
$110 : 100$	49 35
$110 : 001$	86 9

Die Auslöschung auf (001) parallel (100). Ein Axenaustritt ist nicht bemerkbar.«

Die Analysen der bei 100° getrockneten Säure ergaben mit der Amidoisobuttersäure übereinstimmende Werthe.

I. 0·2022 *g* Substanz gaben 0·3418 *g* Kohlensäure und 0·1512 *g* Wasser.
II. 0·1898 *g* Substanz gaben 23·4 *cm*³ Stickstoff bei 17° C. und 745·5 *mm*.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_4H_9NO_2$
C	46·10	—	46·60
H	8·31	—	8·74
N	—	13·75	13·59

Wird eine Lösung der Säure mit frisch bereitetem Kupferhydroxyd erwärmt, so bildet sich eine lazurblau gefärbte Flüssigkeit, aus welcher beim Stehen die Kupferverbindung krystallisirt abgeschieden wird. Die angegebenen Eigenschaften zeigen, dass die beschriebene Verbindung identisch ist mit der α-Amidoisobuttersäure, welche Urech[1] durch Spaltung des Acetonylharnstoffes, den er bei Einwirkung von Kaliumcyanat, Cyankalium und Salzsäure auf Aceton zuerst erhalten hat, darstellte. Später wurde diese Säure von Heintz[2] durch

[1] Ann. der Chemie und Pharm. 164, 268.
[2] Ann. der Chemie und Pharm. 192, 339 und 198, 49.

Digitized by Google

Oxydation von Diacetonamin bekommen, und endlich haben Tiemann und Friedländer[1] die Synthese der α-Amidoisobuttersäure aus dem Cyanhydrin des Acetons ausgeführt.

Die Bildung der α-Amidoisobuttersäure beweist, dass das Oxydationsproduct meines Pinakolylsulfoharnstoffes mit dem Acetonylharnstoff identisch ist. Thatsächlich stimmt der Schmelzpunkt, den Urech ermittelt hat, mit dem von mir angegebenen überein, und es zeigen auch die beschriebenen Eigenschaften vielfache Übereinstimmung mit den von mir beobachteten. Es wurde aber trotz alledem noch versucht, die Verbindung durch Erhitzen der α-Amidoisobuttersäure mit Harnstoff nach der Methode von Griess[2] darzustellen.

Ein Gemenge von α-Amidoisobuttersäure (1 Mol.) mit Harnstoff (1 Mol.) entwickelt beim Erhitzen auf 160° C. lebhaft Ammoniak. Steigert man die Temperatur der Schmelze bis auf 170° C., so erreicht die Gasentwicklung bald ihr Ende. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Abkühlen und löst sich dann vollkommen in Wasser auf. Die Lösung scheidet glasglänzende Tafeln ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden und durch Umkrystallisiren aus Essigäther in völlig reinem Zustande erhalten werden können. Der Schmelzpunkt erwies sich identisch mit dem früher für das Oxydationsproduct des Pinakolylsulfoharnstoffes ermittelten (172 bis 173° C.), so dass an der Identität der beiden Substanzen wohl nicht gezweifelt werden kann.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0·2424 *g* Substanz gaben 0·4141 *g* Kohlensäure und 0·1344 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8N_2O_2$
C.....	46·59	46·88
H.....	6·16	6·25

[1] Berl. Ber. XIV b, 1970.

[2] Berl. Ber. II, 47.

Digitized by Google

In den mit *(B)* bezeichneten übelriechenden Flüssigkeiten waren zahlreiche Verbindungen vorhanden. Unter anderen konnte die Anwesenheit von grossen Mengen Schwefelcyanammonium und Schwefelammonium festgestellt werden. Beim Ansäuern schied sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Schwefel ab. Beim Destilliren der Flüssigkeit mit Kalilauge entwickelten sich Ströme von Ammoniak; späterhin geht ein alkalisch reagirendes Destillat über, welches ziemlich luftempfindliche basische Substanzen enthielt. Durch deren Überführung in die salzsaure Verbindung gelang es, eine Abtrennung vom Salmiak durch fractionirte Krystallisation vorzunehmen. Ihre Quantität war jedoch nicht sehr erheblich, und deshalb gelang es auch nicht, aus dem hier vorliegenden Substanzengemisch einzelne Individuen abzuscheiden. Doch scheint es sicher, dass in demselben Di- und Triacetonamin nicht vorhanden waren.

Ich erfülle zum Schlusse die angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Weidel, der mir jederzeit seine fördernde Unterstützung angedeihen liess, meinen ergebenen Dank auszusprechen.

Weiterhin sei es mir gestattet Herrn Hofrath v. Lang, sowie Herrn Dr. Heberdey, welche die krystallographische Bestimmung meiner Substanzen in liebenswürdiger Weise übernommen haben, besten Dank abzustatten.

Digitized by Google

Über das Phenylhydrazon und Oxim des Protocatechualdehyds

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Phenylhydrazone.

Die Darstellung isomerer Acetaldehydphenylhydrazone durch E. Fischer[1] veranlasst mich, Beobachtungen über isomere Protocatechualdehydphenylhydrazone, welche ich zum Theil bereits früher[2] kurz mitgetheilt habe, ausführlicher zu veröffentlichen.

Zur Darstellung des Hydrazons wurde die Lösung von 1 *g* Protocatechualdehyd in 2 *cm*³ Alkohol mit 1 *g* Phenylhydrazin vermischt und einige Stunden stehen gelassen. Die entstandene Ausscheidung wurde abfiltrirt und mit 80 procentigem Weingeist gewaschen, wobei aber das meiste wieder in Lösung gieng; 60 procentiger Weingeist wäre geeigneter gewesen. Das Ungelöste schmolz unscharf (in der Hauptsache bei 142—146°) und gab beim Umkrystallisiren aus Wasser glatt die hochschmelzende Modification des Protocatechualdehydphenylhydrazons, dürfte also die niedrigschmelzende Form enthalten haben. Das Filtrat gab beim Fällen mit Wasser in guter Ausbeute die hochschmelzende (stabile) Form des Hydrazons.

Das α-Protocatechualdehydphenylhydrazon (wie ich die hochschmelzende Form nennen will) ist im reinsten Zustand weiss, wird aber meist gelb erhalten. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Essigäther und Eisessig, weniger

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *29*, 793 (1896).

[2] Monatshefte für Chemie, *14*, 386 (1893).

Digitized by Google

leicht in Chloroform und Benzol; die Benzollösung wird durch Petroläther gefällt. Aus der Lösung in heissem Wasser krystallisiren beim Erkalten mikroskopische, aus sechsseitigen Tafeln bestehende Zwillinge von der Form des üblichen Naphtalinschemas oder ebenfalls nur unter dem Mikroskope erkennbare breite, an den Enden meist zugespitzte und in der Mitte eingeschnürte Nadeln aus.

Die Substanz schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 175 bis 176° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung. Der Schmelzpunkt wird weder durch Umkrystallisiren aus Benzol, noch durch Fällung der Benzollösung mit Petroläther, noch durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser geändert, gleichgiltig, ob durch den Wasserzusatz allmälige oder rasche Ausscheidung bewirkt wird.

Die wässerige Lösung wird durch Zusatz von sehr verdünnter Eisenchloridlösung bemerkenswertherweise nicht grün, sondern gelb, dann braun, missfärbig und trüb. Mit Bleizuckerlösung gibt sie einen hellgelben Niederschlag.

Das Hydrazon löst sich langsam in kalter Kalilauge; aus der Lösung fällt Salzsäure oder Essigsäure braune Flocken. Beim Erwärmen mit Kalilauge tritt Phenylhydrazingeruch auf. In kalter concentrirter Salzsäure löst sich das Hydrazon schwer, leichter beim Erhitzen. Hiebei tritt jedoch (mindestens theilweise) Zersetzung ein, da die Lösung an Äther eine Substanz mit unreiner grüner Eisenreaction abgibt.

Die Zusammensetzung des Hydrazons entsprach der Formel $C_{13}H_{12}O_2N_2$.

I. 0·2306 *g* aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällter Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure nicht an Gewicht und gaben bei der Verbrennung 0·5757 *g* CO_2 und 0·1095 *g* H_2O.

II. 0·1910 *g* Substanz gaben bei 17·8° und einem Barometerstand von 750·2 *mm* 20·64 *cm*³ feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet
C	68·04%	68·39%
H	5·27	5·28
N	12·32	12·31

Digitized by Google

Das β-Protocatechualdehydphenylhydrazon (wie ich die niedriger schmelzende, labile Form nennen will) habe ich erhalten, als ich 0·5 *g* α-Hydrazon mit 0·25 *cm*³ Phenylhydrazin und 1 *cm*³ Alkohol acht Stunden in einem kleinen, mit Kohlensäure gefüllten Einschmelzrohr auf 100° erhitzte. Der Röhreninhalt war nach dem Erkalten klar, schied aber beim Öffnen Krystalle vom Schmelzpunkt 119—135° in geringer Menge ab, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser glatt α-Hydrazon lieferten. Das Filtrat von diesen Krystallen wurde mit Wasser bis zur Trübung versetzt und schied dann allmälig viereckige, an der Oberfläche trübe Täfelchen vom Schmelzpunkt 121—128° aus, deren Form mit freiem Auge deutlich erkennbar war; ihre Menge betrug gegen 0·3 *g*. Aus der Mutterlauge wurde durch mehr Wasser 0·19 *g* α-Hydrazon ausgeschieden.

Dass die Krystalle vom Schmelzpunkt 121—128° nicht unreines α-Hydrazon, sondern damit isomer sind, ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit aus dem verschiedenen Aussehen der Krystalle und aus dem glatten Übergang in reines α-Hydrazon beim Umkrystallisiren aus Wasser. Beweisender jedoch ist der Umstand, dass die Krystalle auch beim blossen Aufbewahren in α-Hydrazon übergehen; der Schmelzpunkt wurde nach zwei Monaten bei 134—154°, nach sechs Monaten bei 169—171° gefunden. Dass kaltes Wasser die Umlagerung bewirkt, habe ich bereits in meiner ersten Mittheilung erwähnt. Eine Probe der niedrigschmelzenden Substanz schmolz nach dem Verreiben mit Wasser bei 135—140°, nach eintägigem Stehen mit Wasser bei 170—171°.

Die mit der frisch bereiteten niedrigschmelzenden Substanz ausgeführte Analyse stimmt scharf mit der Formel $C_{13}H_{12}O_2N_2$ überein.

0·1872 *g* Substanz gaben bei 19·4° und 742·7 *mm* Druck 20·6 *cm*³ feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet
N	12·34%	12·31%

Dass der Schmelzpunkt des Körpers unscharf (121—128°, beziehungsweise bei den später zu erwähnenden Darstellungen,

Digitized by Google

bei denen ätherische Lösungen mit Petroläther gefällt wurden, 123—129° und 121—130°) gefunden wurde, kann durch eine entweder schon bei der Abscheidung aus dem Lösungsmittel oder erst beim Erwärmen im Schmelzpunktsbestimmungsapparat entstehende Verunreinigung mit α-Hydrazon erklärt werden. Das einmal beobachtete trübe Aussehen der Krystallflächen ist kein sicherer Beweis für die erstere Möglichkeit, da die Trübung auch durch Anätzung beim Auswaschen entstanden sein kann. Die Übereinstimmung der Schmelzpunkte bei aus verschiedenen Lösungsmitteln abgeschiedenen Proben scheint für die zweite Möglichkeit zu sprechen.

Erhitzt man α-Hydrazon mit Alkohol allein (ohne Phenylhydrazin) im Einschmelzrohr auf 100°, so bildet sich kein β-Hydrazon. Bei dem ersten derartigen Versuch (1 *g* α-Hydrazon, 1 cm^3 absoluter Alkohol, Dauer des Erhitzens 6^h, Röhre mit Luft gefüllt) enthielt die Röhre nach dem Erkalten eine Krystallisation von α-Hydrazon (Schmelzpunkt 170—172°), beim zweiten (0·5 *g* Hydrazon, 1 cm^3 gewöhnlicher Alkohol, Dauer des Erhitzens 8^h, Röhre mit Kohlensäure gefüllt) blieb alles gelöst. Die Lösungen gaben in beiden Versuchen beim fractionirten Fällen mit Wasser nur α-Hydrazon.

Durch längeres Stehenlassen einer Lösung von α-Hydrazon und Phenylhydrazin in Alkohol oder durch Kochen dieser Lösung am Rückflusskühler wurden zwar niedriger (126—136°, beziehungsweise 137—140°) schmelzende Fractionen erhalten, die jedoch keine deutlichen Krystalle bildeten. Auch ein Versuch, das Phenylhydrazin durch Chinolin zu ersetzen, ergab kein befriedigendes Resultat.

Dagegen kann der Alkohol durch Äther ersetzt werden. Als 1 *g* α-Hydrazon mit 0·5 cm^3 Phenylhydrazin und 6 cm^3 absolutem Äther in einer mit Luft gefüllten Röhre acht Stunden auf 100° erhitzt worden waren, gab die entstandene klare Lösung beim fractionirten Fällen mit Petroläther als erste Fraction 0·25 *g* Krystalle vom Schmelzpunkt 121—130° (nach mehrjährigem Aufbewahren 165—169°), deren Form mit freiem Auge erkennbar war. Die folgenden Fractionen schmolzen bei 146—153°, 173—176° und 158—164°. Ein Versuch, bei welchem Benzol als Lösungsmittel verwendet wurde (0·5 *g*

Digitized by Google

α-Hydrazon, 0·25 *g* Phenylhydrazin, 8 *cm*³ Benzol) ergab keine merkliche Umlagerung; vielleicht war die Benzolmenge nicht ausreichend gewesen, um alles α-Hydrazon zu lösen.

Das β-Hydrazon bildet sich auch bei der Darstellung des Protocatechualdehydphenylhydrazons aus den Componenten, wie aus einem in grösserem Massstab mit gut getrockneten Materialien ausgeführten Versuch hervorging.

Zur Lösung von 10 *g* Protocatechualdehyd in 20 *cm*³ absolutem Alkohol wurden 10 *g* Phenylhydrazin gegossen; die eintretende beträchtliche Erwärmung wurde durch Kühlung gemässigt. Nach 18 Stunden hatte sich am Boden eine undeutlich krystallisirte Auscheidung vom Schmelzpunkt 80—100° (0·6 *g*) gebildet. Das Filtrat gab beim Fällen mit Wasser α-Hydrazon und durch nachfolgendes Ausäthern etwas Protocatechualdehyd. Die Substanz vom Schmelzpunkt 80—100° wurde mit Benzol verrieben, dann die ungelöste Hauptmasse in wenig absolutem Äther bei gelinder Wärme gelöst und mit Petroläther gefällt. So wurden wohlausgebildete Krystalle erhalten, die anfangs bei 123—129°, nach drei Wochen bei 124—131°, nach zwei Jahren bei 172—174° schmolzen. Bezeichnend für die Unbeständigkeit des β-Hydrazons ist, dass blosses Auflösen einer bei 123—129° schmelzenden Probe in kaltem Äther und Verdunstenlassen genügt, um den Schmelzpunkt auf 127—145° zu erhöhen. Im ganzen waren 86·3% des angewandten Protocatechualdehyds in Form von Hydrazon, 7·7% unverändert zurückgewonnen worden. Bei einer anderen Darstellung wurden für 1 *g* Aldehyd 1·5 *cm*³ Phenylhydrazin, also ein erheblicher Überschuss, angewendet und die alkoholische Lösung sechs Stunden gekocht, dann mit Wasser gefällt. Die erste Fraction (0·23 *g*, Schmelzpunkt 127—143°, nach langem Aufbewahren 171°) enthielt wahrscheinlich β-Hydrazon, die folgenden waren reines α-Hydrazon. Die Ausbeute an Hydrazonen war 95% der theoretischen.

In meiner ersten, eingangs citirten Mittheilung über die Protocatechualdehydphenylhydrazone habe ich dieselben als

Digitized by Google

den wahrscheinlich ersten zur Beobachtung gelangten Fall von stereochemisch isomeren Aldehydphenylhydrazonen bezeichnet. Ein Jahr später hat Biltz[1] isomere Salicylaldehydphenylhydrazone beschrieben; nunmehr kommen noch die Acetaldehydphenylhydrazone von E. Fischer hinzu. In allen drei Fällen ist eines der Isomeren labil und geht leicht in das stabile Isomere über.

Die von Skraup[2] entdeckte Isomerie der Dextrosephenylhydrazone ist länger bekannt als die der Protocatechualdehydphenylhydrazone; eine Umlagerung ist jedoch an ihnen bisher nicht beobachtet worden. Ich habe sie daher bei Abfassung meiner ersten Mittheilung nicht als stereoisomere Stickstoffverbindungen betrachtet, obwohl auf diese Möglichkeit bereits von Hantzsch[3] hingewiesen worden war. Auch jetzt ist eine structurchemische Erklärung dieser Isomerie keineswegs ausgeschlossen[4] und es ist daher noch zweifelhaft, ob sie als das erste Beispiel von stereochemischer Isomerie bei Aldehydphenylhydrazonen zu betrachten ist.

Das Verhalten der Phenylhydrazone des Protocatechualdehyds steht ebenso, wie es E. Fischer bezüglich der Acetaldehydphenylhydrazone hervorhebt, in keiner Weise in Widerspruch mit der Annahme einer physikalischen Isomerie. In diesem Umstand erblicke ich kein Hinderniss, die Isomerie als eine chemische (im vorliegenden Fall speciell stereochemische) aufzufassen, sobald bei anderen Körpern von ähnlicher Constitution das Auftreten von Isomeren nachgewiesen ist, die ähnlich wie physikalische Isomere leicht ineinander übergehen, aber sich doch sicher chemisch verschieden verhalten. Dieser Nachweis war aber bezüglich der Körper von der Formel $CXY = N—NHC_6H_5$ bereits vor dem Erscheinen meiner ersten Mittheilung über die Protocatechualdehydphenylhydrazone ge-

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *27*, 2288 (1894); ausführlicher in der Dissertation von Grimm: Zur Kenntniss der Hydrazone des Salicylaldehyds und seiner Nitroderivate, Greifswald, 1895.

[2] Monatshefte für Chemie, *10*, 406 (1889).

[3] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *25*, 1698, Anm. (1892).

[4] Vergl. Tollens in Ladenburg's Handwörterbuch, *13*, 680.

Digitized by Google

führt. Schon der Umstand, dass nach Hantzsch und Kraft[1] das niedriger schmelzende Phenylhydrazon des Anisylphenylketons leichter verharzt als das höher schmelzende, wäre mit der Annahme einer physikalischen Isomerie nur vereinbar, wenn man die beiden Präparate als ungleich rein ansehen würde. Vollständig ausgeschlossen ist die Annahme einer physikalischen Isomerie bei den von Marckwald[2] untersuchten Diphenylthiosemicarbaziden, welche allerdings den Aldehydphenylhydrazonen nur dann analog sind, wenn man ihnen mit Marckwald die Formel $C(NHC_6H_5)(SH) = N_2HC_6H_5$ beilegt. Seither ist durch die Veröffentlichungen von Biltz[3] und Grimm[4] gezeigt worden, dass bei den Salicylaldehydphenylhydrazonen keine physikalische Isomerie vorliegt, da beide Isomere aus ihren Lösungen in Natronlauge durch Säure unverändert gefällt werden.

Es sei noch erwähnt, dass auf Grund der von v. Miller und Plöchl[5] entwickelten Anschauung über die Configuration der Oxime und Hydrazone zwar bei den aromatischen Aldehydphenylhydrazonen stereochemische Isomerie zu erwarten ist, aber nicht beim Phenylhydrazon des Acetaldehyds. Ob die Theorie von v. Miller und Plöchl aufrecht erhalten werden kann, hängt gegenwärtig von der Entscheidung der Frage ab, wie die Isomerien der Fettaldoxime[6] und der Carbodiphenylimide[7] aufzufassen sind.

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *24*, 3527 (1891).

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *25*, 3098 (1892).

[3] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *27*, 2289 (1894).

[4] Dissertation S. 15.

[5] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *25*, 2024 (1892) und *27*, 1281 (1894).

[6] Dunstan und Dymond, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *25*, Rf. 676 (1892), *26*, Rf. 610 (1893) und *27*, Rf. 416 (1894); Dollfus, ebendort, *25*, 1914 (1892); v. Miller und Plöchl, *27*, 1284 (1894).

[7] Weith, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *7*, 10 (1874); Laubenheimer, ebendort, *13*, 1256 (1880); Schall und Paschkowetzky, ebendort, *25*, 2880 (1892); Schall, ebendort, *26*, 3064 (1893), *27*, 2260 und 2696 (1894), *29*, 270 (1896) und Zeitschrift für physikalische Chemie, *12*, 145 (1893); v. Miller und Plöchl, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *27*, 1283 (1894) und *28*, 1004 (1895).

Digitized by Google

Oxim.

1 *g* Protocatechualdehyd wurde in 2 *cm*³ Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0·8 *g* Hydroxylaminchlorhydrat in 2 *cm*³ Wasser vermischt. Nach neunzehnstündigem Stehen wurde mit Äther ausgeschüttelt und der syrupöse Ätherrückstand neuerdings mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt, jedoch unter Zusatz von Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaction. Nach viertägigem Stehen wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der anfangs wieder syrupöse Ätherrückstand krystallisirte und wurde durch Verdunsten der mit Chloroform versetzten alkoholischen Lösung gereinigt.

Das so erhaltene, wahrscheinlich noch nicht ganz reine Oxim bildete krystallinische Krusten, welche in Wasser, Alkohol, Eisessig und Essigäther leicht, in Äther schwerer, in Chloroform und Benzol sehr schwer löslich waren und bei 149—151° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz gab mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung Grünfärbung und mit Bleiacetat einen Niederschlag.

0·1013 *g* lufttrockene Substanz gaben bei 20·5° C. und 739·2 *mm* Druck 7·75 *cm*³ feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7O_3N$
N.....	8·48%	9·17%

Digitized by Google

Eine Indoliumbase und ihr Indolinon

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1896.)

Die Beobachtungen bei der Darstellung der aus dem Isobutylidenphenylhydrazin durch Erwärmen mit alkoholischem Chlorzink gewonnenen Base[1] der Formel $(C_{10}H_{11}N)_3$ liessen die Existenz einer monomolecuren Form vermuthen.

Wenn es mir auch seither noch nicht gelang, eine Base dieser einfachen Form zu isoliren, so gewinnt doch die Annahme einer solchen, vom *Pr*-2-, 3-Dimethylindol durch den Ort der doppelten Bindung verschiedenen und desshalb tertiären Base durch das Ergebniss der Einwirkung von alkoholischem Chlorzink auf Isobutylidenmethylphenylhydrazin an Wahrscheinlichkeit.

Hiebei resultirte nämlich eine monomoleculare Base, der nicht die Zusammensetzung einer zur hypothetischen Base $C_{10}H_{11}N$ homologen Verbindung, sondern die Formel $C_{11}H_{15}NO$ zukommt. Sie unterscheidet sich also von der Verbindung $C_{10}H_{11}N$ durch die Elemente CH_4O. Trotz dieser verschiedenen Zusammensetzung zeigt diese neue Base in ihrem Verhalten vielfache Übereinstimmung mit der aus dem Isobutylidenphenylhydrazin gewonnenen Verbindung der Formel $(C_{10}H_{11}N)_3$.

Die Lösungen beider Verbindungen in Säuren färben sich an der Luft schnell gelb bis roth und werden dabei allmälig so verändert, dass durch Laugen anstatt der ursprünglichen Basen amorphe, gefärbte Niederschläge entstehen. Ihre ätherischen

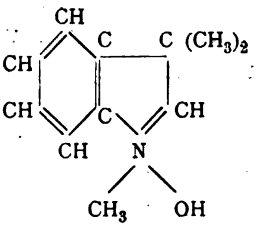
[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XVI (1895), S. 849.

Digitized by Google

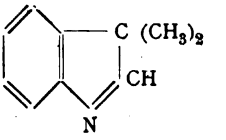
Lösungen geben mit Pikrinsäure in Äther schwer lösliche Pikrate; Bromwasser wird von beiden Verbindungen unter Bildung von Dibromproducten entfärbt; beim Kochen mit Salzsäure gehen sie in Indolderivate über, und zwar liefert die Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ das *Pr*-2-, 3-Dimethylindol, und anderseits die Base $C_{11}H_{15}NO$ fast die theoretisch berechnete Menge an *Pr*-1^n-2-3-Trimethylindol.[1]

Die Beziehung der Base $C_{11}H_{15}NO$ zur Base $(C_{10}H_{11}N)_3$, respective zur hypothetischen Form $C_{10}H_{11}N$ ergibt sich aus den folgenden Beobachtungen, so besonders aus der Zusammensetzung der Salze und aus der Fähigkeit, mit Oxydationsmitteln eine den Chinolonen entsprechende Verbindung zu liefern, die im vorliegenden Falle als Indolinon, und zwar als *Pr*-1^n-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon zu bezeichnen ist. Es geht nämlich daraus hervor, dass die Base $C_{11}H_{15}NO$ sich zur hypothetischen Base $C_{10}H_{11}N$, wie Chinoliniummethylhydroxyd zu Chinolin, verhält.

Ich stelle für die Base $C_{11}H_{15}NO$ den Namen *Pr*-1^n-Methyl-3, 3-Dimethyl-Indoliumoxydhydrat auf und ertheile ihr die folgende Constitutionsformel:



Consequent müsste die hypothetische Base $C_{10}H_{11}N$ als Py-3-, 3-Dimethylindol[2] bezeichnet werden, welcher die Constitution



[1] Nomenclatur nach E. Fischer, Ann. der Chemie, Bd. 236, S. 121.

[2] Diese Verbindung ist ihrer Constitution nach allerdings kein Indol mehr, sollte also, wenn sie wirklich isolirt werden kann, mit einem neuen Namen benannt werden.

Digitized by Google

zukäme; diese Formel liesse ohne Schwierigkeit die Entstehung der untersuchten polymeren Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ erklären.

Das zur Darstellung der Base $C_{11}H_{15}NO$ verwendete Isobutylidenmethylphenylhydrazin wurde, entsprechend dem von E. Fischer angegebenen Verfahren[1] zur Herstellung von Hydrazonen, aus je 40 *g* frisch destillirtem Isobutyraldehyd und 50 *g* Methylphenylhydrazin gewonnen. Das sorgfältig mit Kaliumcarbonat getrocknete Product destillirt unter einem Druck von 48 *mm* bei 160—163°. Das Destillat ist fast farblos und kann in mit Kohlendioxyd gefüllten, gut verschlossenen Flaschen wochenlang ohne eine Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden.

Die Elementaranalyse bewies die Reinheit des Hydrazons.

0·2571 *g* gaben 0·7034 *g* Kohlendioxyd und 0·2109 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2$
C.....	74·62	75·00
H.....	9·11	9·10

Das Product wurde nach dem beim Isobutylidenphenylhydrazin befolgten Verfahren aufzuarbeiten versucht. Vorversuche liessen jedoch erkennen, dass das dort angewendete Verfahren nicht zum Ziele führt. Es ist beim Isobutylidenmethylphenylhydrazin einerseits das Erwärmen mit alkoholischem Chlorzink zu vermeiden und anderseits lässt sich durch Verdünnen mit angesäuertem Wasser kein Zinkdoppelsalz abscheiden. Nach einigen resultatlosen Versuchen führte mich folgendes Verfahren zu gutem Erfolge.

Zu 30 *g* Isobutylidenmethylphenylhydrazin brachte ich eine durch Erwärmen auf dem Wasserbade hergestellte und dann abgekühlte Lösung von 90 *g* Chlorzink in 75 cm^3 absoluten Alkohol und liess die Mischung in einer Flasche, die

---

[1] Ann. der Chemie, Bd. 236, S. 137.

Digitized by Google

mit Kohlendioxyd gefüllt und dicht verschlossen wurde, fünf Tage hindurch bei Zimmertemperatur stehen. Die anfangs gelb gefärbte Mischung gestand unterdessen zu einer röthlich gefärbten Gallerte, in der bei Versuchen, welche besonders gute Ausbeute lieferten, schon krystallinische Ausscheidungen sichtbar waren. Ich stellte nun die Mischung in Eiswasser und goss mit Chlorcalcium getrockneten Äther, und zwar die doppelte Volummenge, hinzu. Dadurch schied sich ein gelbes, krystallinisches Pulver ab, das nach wiederholtem Schütteln frei von gallertartigen Klümpchen, die anfangs sichtbar waren, zu Boden fiel. Durch Absaugen wurde die ätherische Lösung von dem gelben Pulver getrennt und letzteres nochmals in die Flasche gebracht, dort neuerdings mit Äther geschüttelt und wieder durch Absaugen von der ätherischen Lösung befreit. Es blieb dann ein hellgelbes, leicht zerreibliches Pulver zurück, welches heftig zum Niesen reizte. Ich habe dieses Product, welches sich an der Luft bald dunkelroth färbt und klebrig wird, nicht analysirt, da es sich nicht homogen erwies und ich kein Verfahren ausfindig machen konnte, es zu reinigen. In Alkohol löst es sich grösstentheils, es bleibt dabei eine weisse Salzmasse zurück, die auch in Wasser nicht vollständig löslich ist und demselben eine alkalische Reaction verleiht. Beim Kochen mit Kalilauge entwickelt es Ammoniak. Jedenfalls besteht diese gelbe Salzmasse grösstentheils aus dem Zinkdoppelsalze der neu entstandenen Base verunreinigt mit einem vielleicht dem Mercuriammoniumchlorid analogen Zinkammoniumchlorid.

Ich habe das durch Äther abgeschiedene gelbe Salz sofort nach dem Absaugen mit circa 250 *g* 10procentiger Kalilauge übergossen, mit Äther versetzt und so lange geschüttelt, bis das abgeschiedene Zinkoxydhydrat flockig und rein weiss erschien. Die ätherische Lösung wurde mit entwässerter Pottasche getrocknet und bei gelinder Wärme concentrirt. Beim Erkalten schieden sich bald farblose Krystallkrusten ab; endlich erstarrte der Kolbeninhalt zu einer nur wenig gelb gefärbten Krystallmasse. Die Menge dieser allerdings noch nicht reinen Base betrug durchschnittlich 60% des verwendeten Hydrazons.

Die bei der oben beschriebenen Gewinnung des Zinkdoppelsalzes abgelaufenen ätherischen Lösungen liessen nach

Digitized by Google

dem Schütteln mit Kalilauge beim Abdestilliren ein rothbraun gefärbtes Öl zurück, in dem ich nur das Ausgangsmaterial, also Isobutylidenmethylphenylhydrazin, nachweisen konnte. Die Menge desselben betrug circa 36% der ursprünglich angewendeten Menge.[1]

Pr-1″-Methyl-3, 3-Dimethyl-Indoliumoxydhydrat.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Petroleumäther wurde die Base in Form von rein weissen Krusten erhalten, die unter dem Mikroskope Krystallprismen erkennen lassen, deren Endfläche ein verschobenes Sechseck darstellt. Die von den Krystallen abgegossene Ligroinlösung scheidet nach dem Concentriren und Abkühlen nochmals fast farblose Krystalle ab. Ein nicht unerheblicher Theil bleibt in der Mutterlauge gelöst und kann erst nach völligem Abdunsten des Petroleumäthers als gelb gefärbte Krystallmasse wiedergewonnen werden.

In Äther, Benzol und Alkohol ist die Base so leicht löslich, dass sie erst beim vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels auskrystallisirt; dabei scheiden sich die Krystalle umso intensiver gelb gefärbt aus, je länger die Lösung an der Luft stand.

Auch die rein weissen, aus Petroleumäther erhaltenen Krystalle färben sich beim Liegen an der Luft allmälig gelb; sie lassen sich nur im gut verschlossenen Gefässe unverändert aufbewahren.

Der Schmelzpunkt der aus Petroleumäther krystallisirten Base liegt bei 95°, er wird durch noch mehrmaliges Umkrystallisiren der Base nicht erhöht.

Die trockene Substanz riecht schwach thymolähnlich, reizt aber die Schleimhäute stark und verursacht wiederholtes Niesen; sie ist bei gewöhnlicher Temperatur kaum merkbar flüchtig, dennoch bemerkt man nach längerem Aufbewahren im Exsiccator, dass derselbe im Innern mit einem gelbrothen Anfluge

---

[1] Darnach verläuft der Process ohne Nebenreaction; es liesse sich für denselben, wenn man die Existenz einer Zinkammoniumverbindung der Formel $ZnNH_2Cl$ annimmt, welche allerdings nicht erwiesen ist, die folgende Reactionsgleichung aufstellen:

$$C_6H_5—NCH_3—N=CH—CH(CH_3)_2+ZnCl_2=NH_2ZnCl+C_{11}H_{14}NCl.$$

Digitized by Google

bedeckt ist, welcher von der verflüchtigten und durch den Luftsauerstoff veränderten Substanz herrührt.

Mit Wasserdämpfen lässt sich die Base, ohne Zersetzung zu erleiden, leicht übertreiben.

Beim Versuche, die Substanz bei 100° im Wasserstoffstrome zu trocknen, tritt Zersetzung ein; sie erleidet dabei durch Wasserabspaltung und Verflüchtigung von Substanz einen stets zunehmenden erheblichen Gewichtsverlust. Der nach mehrstündigem Erwärmen noch gebliebene Rückstand zeigt (vergl. die Analyse VI) eine andere Zusammensetzung.

In verdünnten Säuren löst sich die Base schon in der Kälte leicht auf, die Lösungen färben sich bald gelb und hinterlassen das entsprechende Salz erst beim vollständigen Verdunsten als stark gelb gefärbten, krystallinischen Rückstand.

Setzt man zur Lösung der Base in verdünnten Säuren Kalilauge, Ammoniak oder Natriumcarbonat, so entstehen zunächst milchige Trübungen in Folge der Ausscheidung von öligen Tröpfchen, bei weiterem Zusatz der Laugen bildet sich aber eine vollständig klare Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit glänzende, unter dem Mikroskope rhombenförmige Blättchen abscheiden. Ebenso leicht löst Wasser die noch milchige Trübung auf und lässt die Base, wenn die Mischung nicht zu sehr verdünnt wurde, in gleichgeformten Krystallen wieder erscheinen.[1] Nur Ammoniak scheint die Abscheidung der Krystalle zu verzögern.

Die krystallisirte Base ist in Wasser in der Kälte sehr schwer, beim Kochen etwas leichter löslich; die wässerige Lösung bläut rothes Lackmuspapier nicht.

Die aus den alkalischen Lösungen abgeschiedenen Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung, wie die durch Umkrystallisiren aus Ligroin gewonnene Substanz; auch sie veränderten ihr Aussehen im Vacuumexsiccator nicht und erlitten keine Gewichtsabnahme.

---

[1] Durch dieses Verhalten erinnert die Base an das Cocaïn, welches unmittelbar nach der Fällung mit Laugen, worauf C. Liebermann (Ber. d. d. chem. Gesellschaft, Bd. 21, S. 3201) aufmerksam machte, durch Wasser ebenfalls gelöst wird, dann in Form glänzender Krystallnadeln sich abscheidet.

Digitized by Google

Die folgenden übereinstimmenden Resultate der Elementaranalyse beweisen, dass die Zusammensetzung der Base der Formel $C_{11}H_{15}NO$ entspricht.

Zu den Analysen wurde die Substanz nach mehrstündigem Stehen im Vacuum über Natronkalk, wobei sie die nur unbedeutende Gewichtsabnahme von 0·1—0·2 Procent erlitt, eingewogen.

I. 0·2076 *g* gaben 0·1534 *g* Wasser und 0·5647 *g* Kohlendioxyd.
II. 0·2031 *g* gaben 0·1622 *g* Wasser und 0·5655 *g* Kohlendioxyd.
III. 0·2469 *g* gaben 17·7 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 737 *mm* Druck.
IV. 0·2575 *g* gaben 18·7 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 18°5 C. und 736 *mm* Druck.
V. 0·2599 *g* der aus dem sauren Sulfate durch Kalilauge gefällten Base gaben 0·1988 *g* Wasser und 0·7078 *g* Kohlendioxyd.
VI. 0·2967 *g* verloren nach dreimaligem halbstündigen Erwärmen auf 100° im Wasserstoffstrome 0·0551 *g* an Wasser und Substanz, die nach dem Erwärmen zurückgebliebene Menge, also 0·2416 *g* gaben 0·1778 *g* Wasser und 0·6924 *g* Kohlendioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{11}H_{15}NO$
	I	II	III	IV	V	
C	74·19	74·11	—	—	74·29	74·57
H	8·21	8·66	—	—	8·50	8·47
N	—	—	7·99	8·10	—	7·91

	Gefunden [1]	Berechnet für $(C_{11}H_{14}N)_2O$
	VI	
C	78·16	78·57
H	8·18	8·33

Das Moleculargewicht wurde durch die Bestimmung der Siedepunktserhöhung des reinen Äthers im Beckmann'schen Apparate ermittelt (Constante für Äther = 21·05).

[1] Der annähernden Übereinstimmung mit der nebenbei angeführten Formel lege ich keine Bedeutung bei, da die Probe bei 100° stetig an Gewicht abnahm. Ich habe die Untersuchung, ob hier wirklich ein Oxyd zurückgeblieben war, nicht weiter verfolgt, sondern wollte nur constatiren, ob die Substanz etwa Krystallwasser enthält, letzteres ist bei diesem Verhalten ausgeschlossen.

Digitized by Google

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Temperaturerhöhung	Gefundenes Molecular-gewicht	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO$
13·50	0·1237	0·916	0·116°	166·2	177
13·50	0·2310	1·711	0·208	173·1	177
13·50	0·3676	2·723	0·328	174·7	177
13·50	0·5468	4·050	0·479	177·9	177

Eine Lösung der Base in concentrirter Salzsäure gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine gelbe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Fällung, die, auf dem Objectglase erzeugt, unter dem Mikroskope ölige Tropfen darstellt, welche durch Reiben mit dem Glasstabe sofort zu würfelförmigen Kryställchen erstarren.

Mit concentrirter Schwefelsäure gibt die Base eine farblose Lösung, die mit einem Körnchen Kaliumbichromat verrieben, eine wenig intensive, braune Färbung annimmt, wenn die Base rein ist, hingegen sich stark fuchsinroth färbt, falls die Base schon durch längeres Liegen an der Luft gelb geworden ist.

Auffällig ist die stark reducirende Wirkung dieser Base. Kaliumpermanganat wird schon in der Kälte sofort entfärbt; eine alkoholische Silbernitratlösung wird gleichfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt, die oberhalb des reducirten Silbers sich abscheidende Lösung erscheint dabei schön roth gefärbt; eine mit Weingeist versetzte ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte unter Spiegelbildung, in der Wärme unter Abscheidung von grauweissem Silberpulver reducirt; hingegen bleibt wässerige Silbernitratlösung lange unverändert und wird auch die wässerige ammoniakalische Silberlösung nur sehr langsam reducirt. Mit alkalischer Kupferlösung kann die Base lange gekocht werden, ohne dass eine Reduction eintritt; die dabei beim Erkalten auskrystallisirende Substanz zeigt noch den unveränderten Schmelzpunkt der Base.

Eine ätherische Lösung der Base gibt mit ätherischer Pikrinsäure sogleich eine gelbe, aus nadelförmigen Krystallen

Digitized by Google

bestehende Fällung. Dieses Pikrat schmilzt nach dem Abwaschen mit Äther bei 133°; es ist in kochendem Benzol ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen, schwach röthlich gefärbten Krystallkörnern, die bei 130° schmolzen. Aus heissem Alkohol, worin es leichter löslich ist, scheidet es sich in Form von röthlichgelben, säulenförmigen Krystallen ab, die bei 129° schmelzen. Vermuthlich bewirkt die beim Umkrystallisiren sich vollziehende Oxydation, welche die Pikrinsäure verursacht, das Sinken des Schmelzpunktes und die Veränderung der Farbe des Pikrates.

Salze der Base.

Das salzsaure Salz bleibt nach dem Verdunsten der Lösung der Base in verdünnter Chlorwasserstoffsäure im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure in Form von gelbrothen, säulenförmigen Krystallen zurück, die bei 130—131° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Es hatte nicht das Aussehen einer reinen Substanz und konnte auch wegen der leichten Löslichkeit nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Auch beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung der Base bekam ich kein reines Salz. Es schied sich dabei als feuchter Überzug der Gefässwand ab, welcher erst nach dem Abgiessen des Äthers, der nichts davon gelöst enthielt, beim Einstellen des Kolbens in den Vacuumexsiccator Krystalle bildete. Diese waren gleichfalls gefärbt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 131°.

Ebensowenig gelang es mir aus den Lösungen der Base in anderen Säuren die Salze farblos zu erhalten.

Hingegen gibt die ätherische Lösung der Base mit alkoholischer Schwefelsäure sogleich eine Ausscheidung von farblosen, unter dem Mikroskope vierseitigen Blättchen. Das Salz ist ein saures Sulfat. Die Darstellung desselben gelingt nur dann gut, wenn man die ätherische Lösung von 1 Molekül der Base mit der vorher abgekühlten Lösung von 1 Molekül Schwefelsäure in der 20fachen Menge absoluten Alkohols versetzt. Nach dem Abgiessen des Äthers werden die Krystalle in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und durch Zugabe von trockenem Äther neuerdings abgeschieden.

Digitized by Google

Das vom Äther befreite Salz erleidet auch nach mehrstündigem Liegen an der Luft keine Gewichtsveränderung, nur färbt es sich dabei, namentlich am Lichte, gelb.

Das lufttrockene Salz hat folgende Zusammensetzung:

0·2638 *g* gaben 0·4599 *g* Kohlendioxyd und 0·1486 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}N.HSO_4+H_2O$
C	47·54	48·00
H	6·26	6·18

Es verliert bei mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure sein Krystallwasser vollständig.

I. 0·5075 *g* lufttrockenes Salz nahmen im Vacuumexsiccator um 0·0333 *g* ab.
II. 0·2912 *g* lufttrocken, verloren 0·0196 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{14}N.HSO_4+H_2O$
	I	II	
Krystallwasser	6·56	6·73	6·56

Das wasserfreie Salz gab bei der Analyse:

I. 0·2716 *g* gaben 0·5084 *g* Kohlendioxyd und 0·1329 *g* Wasser.
II. 0·4345 *g* gaben 0·3952 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{14}N.HSO_4$
	I	II	
C	51·05	—	51·36
H	5·44	—	5·82
S	—	12·49	12·45

Das lufttrockene Salz schmilzt in der Capillare zwischen 115—120°, kann aber schon durch längeres Erwärmen auf 100° zum Schmelzen gebracht werden. Wasserfrei schmilzt es scharf bei 129°. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung zeigt auf Lackmus saure Reaction und hat einen anfangs sauren, hinterher anhaltend brennenden Geschmack.

Digitized by Google

Herr Dr. Otto v. Fürth, Assistent am pharmakologischen Institute des Herrn Prof. Franz Hofmeister, hatte die Güte, das Salz auf die physiologische Wirkung zu prüfen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Bei Fröschen (Temporariae) bewirken Dosen von 0·005—0·02, vom Rückenlymphsacke aus beigebracht, nach einem kurzen Stadium motorischer Unruhe Apathie, motorische Parese, inspiratorische Aufblähung des Leibes, Respirationsstillstand, weiters Krämpfe vom Typus der bei Pikrotoxin-Vergiftung auftretenden Convulsionen. Später tritt cerebrale Lähmung auf, Aufhören der Reflexe, Herzstillstand. — Nach vorausgehender Durchtrennung des Halsmarkes bleiben die Convulsionen aus.

Bei Kaninchen erweisen sich Dosen unter 0·1 (pro Kilo Körpergewicht) unwirksam. Dosen von etwa 0·2 veranlassen Krampfanfälle — gleichfalls dem Typus der Hirn-Krampfgifte entsprechend — welche mit einem plötzlich ausgestossenen Schrei, hochgradiger Unruhe und Salivation beginnen, dann erst die Muskeln des Kopfes (Kau- und Drehbewegungen des Kopfes), dann jene der Extremitäten ergreifen (Spring- und Laufbewegungen), sodann in sehr heftigen stossweise erfolgenden Streckkrämpfen der Extremitäten und des Kopfes ihren Höhepunkt erreichen. Nach wiederholtem, in kurzen Intervallen erfolgtem Eintritte der Krampfanfälle kann die sich anschliessende allgemeine Erschlaffung in Genesung übergehen. — Nach grossen Dosen (0·3—0·5 pro Kilo) führt der mit grosser Intensität einsetzende Krampfanfall sofort zum Tode«.

Ähnliche, jedoch nicht damit identische Giftwirkungen kommen dem Piperidon von C. Schotten[1] und dem Pyrrolidon von S. Gabriel[2] zu, über die Schotten berichtet,[3] dass sie ebenfalls Krampfgifte sind, aber mehr Ähnlichkeit mit der Strychninwirkung zeigen. Auch chemisch steht die vorliegende Base zu den genannten Verbindungen in enger Beziehung, da sie leicht Sauerstoff aufnimmt und damit in eine dem Pyrrolidon

---

[1] Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, XXI. Bd. (1888), S. 2244.

[2] Ebenda, XXII. Bd. (1889), S. 3338.

[3] Ebenda, XXI. Bd., S. 2244 und XXIII. Bd. (1890), S. 1773.

Digitized by Google

ähnlich constituirte Verbindung, nämlich in das später beschriebene Indolinon übergeht.

Abgesehen von der physiologischen Wirkung verhält sich die Base auch in Bezug auf ihr Verhalten zu den Alkaloidreagentien wie ein Alkaloïd. Mit Phosphormolybdänsäure, mit Jodquecksilberjodkalium geben ihre schwach sauren Lösungen auch noch bei starker Verdünnung Niederschläge. Auch Goldchlorid erzeugt noch in sehr verdünnten Lösungen einen Niederschlag, dieser ist zunächst amorph, verwandelt sich aber bald in nadelförmige Krystalle.

Mit Quecksilberchlorid gibt die salzsaure Lösung ein schwer lösliches Doppelsalz, das nadelförmige Krystalle bildet, bei 125° schmilzt und sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lässt.

Mit einer concentrirten Lösung von Ferrocyankalium scheidet sich aus der nicht allzu sauren Lösung ein in langen vierseitigen Blättchen krystallisirtes Ferrocyanid aus.

Platindoppelsalz $(C_{11}H_{14}NCl)_2PtCl_4$.

Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Platinchlorid in nicht zu sehr verdünnten Lösungen ein körniges, röthlichgelbes Doppelsalz, das unter dem Mikroskope vierseitige, zugespitzte Prismen darstellt. Das Doppelsalz ist wasserfrei, es bräunt sich bei 130° und schmilzt bei 161° unter Gasentwicklung.

I. 0·2645 *g* gaben 0·0973 *g* Wasser und 0·3493 *g* Kohlendioxyd.

II. 0·2766 *g* gaben 0·0742 *g* Platin.

III. 0·2138 *g* gaben 0·2564 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_{11}H_{14}NCl)_2PtCl_4$
	I	II	III	
C	36·02	—	—	36·25
H	4·09	—	—	3·85
Cl	—	—	29·44	29·26
Pt	—	26·83	—	26·77

Digitized by Google

Verhalten der Base zu concentrirter Salzsäure.

Während die Base beim Erwärmen der verdünnten sauren Lösungen, besonders schnell bei Gegenwart von Weingeist, unter Rothfärbung so verändert wird, dass beim Übersättigen mit Laugen nur mehr amorphe, gelbrothe Fällungen entstehen, gibt die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure (1·19 spec. Gew.) beim Kochen zunächst eine milchig weisse Trübung, die bald farblose, ölige Tropfen erkennen lässt. Nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler ist die Umwandlung beendet. Das nach dem Verdünnen mit Wasser in Äther aufgenommene Öl bleibt, nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche, beim Abdestilliren des Äthers nur schwach gelb gefärbt zurück. Es wurde zur Reinigung destillirt, dabei blieb vom Beginn bis zu Ende der Destillation der Siedepunkt constant.

Das Destillat war blassgelb gefärbt und zeigte eine schwache bläuliche Fluorescenz. Es destillirte bei 750 *mm* Luftdruck zwischen 283 und 284° (Thermometer ganz im Dampf). Das Öl färbte sich auf Zugabe einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol dunkelbraunroth und schied bald braunrothe Krystallnadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Benzol genau bei 150° schmolzen.

Die Elementaranalyse ergab:

0·2438 *g* gaben 0·7412 *g* Kohlendioxyd und 0·1839 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{13}N$
C	82·91	83·02
H	8·38	8·11

Der Siedepunkt des Öles, der Schmelzpunkt und das Aussehen des Pikrates, sowie das Ergebniss der Analyse beweisen die Identität dieser Substanz mit dem von Degen[1] durch Schmelzen der Dimethylindolessigsäure mit Chlorzink dargestellten Trimethylindol.

[1] Ann. der Chemie; 236. Bd., S. 161.

Digitized by Google

Als bisher unbekannte Eigenschaft des Trimethylindols kann ich erwähnen, dass es bei Winterkälte erstarrt. Die Krystalle stellen lange, schief abgeschnittene Blättchen dar; sie schmelzen bei +18° C. (Thermometer ganz von der schmelzenden Substanz umgeben).

Die Menge des aus der Base entstandenen Trimethylindols stimmt mit der theoretischen Berechnung für die vollständige Überführung fast überein. Es wurden in einem Falle 75%, in einem zweiten Falle 80% der Base an ätherfreiem Öle erhalten, während die Theorie 89·8% verlangt.

Verhalten der Base zu Salpetersäure.

Wird die Lösung der Base in concentrirter Salpetersäure (1·4 spec. Gew.) auf dem Wasserbade erwärmt, so entwickeln sich unter Braunfärbung der Flüssigkeit bald rothbraune Dämpfe. Beim Verdünnen fällt ein braungelbes Öl, das beim Erwärmen der verdünnten Mischung sich in Form von gelben Krystallen abscheidet. Die gewaschenen und getrockneten Krystalle schmolzen bei 145° C.

Bei gleicher Behandlung der Base mit der 25fachen Menge Salpetersäure von nur 1·15 spec. Gew. bildete sich, wie der Schmelzpunkt erkennen liess, dasselbe Product, dessen Menge bei Anwendung von 5 *g* der Base 6 *g* betrug.

Das nach dem Erkalten abgeschiedene Product wurde gewaschen, getrocknet und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Es bildet gelbe Krystallkörner, die unter dem Mikroskope fast würfelförmig aussehen und bei 148° schmelzen.

In Sodalösung und selbst in Kalilauge ist das Product fast unlöslich, auch in Säuren ist es nur schwer löslich. Leicht löst es sich in Benzol und in heissem Eisessig.

Nach dem Resultate der Analyse ist die vorliegende Substanz ein Dinitroproduct von der Zusammensetzung

$$C_{11}H_{11}NO(NO_2)_2.$$

I. 0·1957 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·3561 *g* Kohlendioxyd und 0·0746 *g* Wasser.

II. 0·3124 *g* gaben 45 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 20° und 734 *mm* Druck.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{11}NO(NO_2)_2$
	I	II	
C	49·63	—	49·81
H	4·23	—	4·15
N	—	15·90	15·85

Die bei der Darstellung des Nitroproductes von demselben abfiltrirte, schwach gelb gefärbte Lösung konnte nach der Ausbeute an Nitroproduct nur mehr geringe Mengen eines etwa dabei gleichzeitig entstandenen Oxydationsproductes enthalten. Nach dem Neutralisiren mit Soda, wobei noch eine geringe Ausscheidung desselben Nitroproductes eintrat, blieb beim Verdunsten ein Salzrückstand, der mit Chlorcalcium eine geringe, in Essigsäure unlösliche Fällung gab, also wahrscheinlich Oxalsäure enthielt.

Verhalten der Base zu Bromwasser.

Wird Bromwasser zur Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure gebracht, so tritt rasch Entfärbung ein; neuerdings zugesetzte Mengen bewirken zunächst die Bildung einer rothbraunen Ausscheidung, die beim Schütteln rasch ihre Farbe verliert und sich in ein weisses krystallinisches Product verwandelt. Zur Darstellung dieses Productes wurde Bromwasser in solchem Überschusse zugegeben, dass die Mischung auch nach mehreren Stunden noch stark nach Brom roch. Nach eintägigem Stehen wurde das rothbraun gefärbte Product auf dem Filter gesammelt und so lange mit warmem Wasser gewaschen, bis es rein weiss aussah. Nach dem Trocknen zeigte es den Schmelzpunkt 122—124°, durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist, worin es ziemlich leicht löslich ist, wurde es gereinigt. Dabei stieg der Schmelzpunkt auf 126° und blieb dann auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant.

Das Product bildet bei raschem Abkühlen der gesättigten alkoholischen Lösung farblose dünne Nadeln, bei langsamem Abkühlen wetzsteinförmige Krystalle. Es löst sich in heissem Wasser und kochenden Laugen nicht, in Säuren ist es nur

Digitized by Google

schwer löslich. Die lufttrockene Substanz hat die vorigem Nitroproducte analoge Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NOBr_2$.

I. 0·3015 *g* gaben 0·4389 *g* Kohlendioxyd und 0·0960 *g* Wasser.
II. 0.3190 *g* gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3581 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{11}H_{11}NOBr_2$	$C_{11}H_{13}NOBr_2$
C	39·70	—	39·64	39·40
H	3·53	—	3·30	3·88
Br	—	47·77	48·05	47·76

Weil die Unterschiede des Procentgehaltes der beiden Verbindungen innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen liegen, so wurde die Darstellung des Bromproductes quantitativ durchgeführt.

0·5310 *g* (3 Mol.) Base wurden in 9 *cm*³ (1 : 1b) verdünnter Schwefelsäure gelöst und in einer Stöpselflasche mit 214 *cm*³ Bromwasser, das frei von Bromwasserstoff war und nach der maassanalytischen Bestimmung 1·490 *g* freies Brom enthielt, versetzt und 24 Stunden unter wiederholtem Schütteln stehen gelassen. Das vom Bromproduct abgelaufene Filtrat und Waschwasser wurde auf 500 *cm*³ ergänzt. 100 *cm*³ davon enthielten noch 0·0181 *g* unverbrauchtes Brom, anderseits gaben 100 *cm*³ nach der Reduction mit schwefliger Säure 0·4614 *g* Bromsilber.

Darnach waren für 1 Mol. der Base 466 Theile Brom unter Abspaltung von 301 Theilen Bromwasserstoff verbraucht worden.[1] Somit vollzog sich die Bromirung nach folgender Gleichung:

$$C_{11}H_{15}NO + 6Br = C_{11}H_{11}NOBr_2 + 4HBr.$$

Diese Reactionsgleichung entspricht vollkommen der Bildung des Bromproductes bei der Base $(C_{10}H_{11}N)_3$.[2]

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Product ohne Färbung auf, die Lösung wird beim Verreiben mit einigen Kryställchen von Kaliumbichromat violett gefärbt.

[1] Bei der Bildung des zweiten nach dem Ergebnisse der Analyse in Betracht kommenden Productes wären theoretisch für 1 Mol. Base nur 320 Theile Brom erforderlich und hätten nur 162 Theile Bromwasserstoff entstehen können.

[2] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1895, Bd. 16, S. 864.

Digitized by Google

Reductionsproduct der Base.

In der salzsauren Lösung der Base verursacht Zinkstaub eine weisse Trübung, die von einem indifferenten Reductionsproduct der Base herrührt.

Zur Darstellung dieses Productes war es erforderlich, die oxydirende Wirkung der Luft zu verhindern und vorzeitiges Erwärmen zu vermeiden, um nicht die noch unreducirte Base in Trimethylindol überzuführen.

Ich habe deshalb die mit Zinkstaub versetzte Lösung der Base in Salzsäure unter Durchleiten von Wasserstoff zunächst vier Stunden hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und erst dann durch mässiges Erwärmen die Beendigung der Reaction veranlasst. Beim Filtriren der mit Wasser stark verdünnten Mischung blieb das Reductionsproduct beim Zinkstaub. Dieser wurde nach dem Auswaschen über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und dann mit möglichst wenig absolutem Alkohol gekocht. Die kochend heiss filtrirte Lösung schied beim Erkalten farblose Krystallblättchen ab. Eine nochmalige Digestion des Zinkstaubes mit wenig Alkohol lieferte abermals die gleiche Krystallisation. Die vereinigten alkoholischen Mutterlaugen gaben einen öligen Rückstand, dessen Menge ungefähr dem Gewichte der erhaltenen Krystalle gleich kam. Ich habe diesen öligen Rückstand, der sich an der Luft bald braun färbte, nicht näher untersucht.

Das krystallisirte Product schmolz bei 122°, durch noch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 129° und blieb dann constant.

Seinem ganzen Verhalten nach ist dieses Reductionsproduct offenbar unter Aneinanderlagerung zweier Moleküle der Base entstanden. Auch die Resultate der Elementaranalyse stehen mit dieser Annahme in Übereinstimmung. Sie weisen nämlich auf die Formel $C_{11}H_{14}N$, das ist $(C_{11}H_{14}N)_2$, hin.

I. 0·2200 *g* der zweimal aus Alkohol krystallisirten, lufttrockenen Substanz gaben 0·6619 *g* Kohlendioxyd und 0·1737 *g* Wasser.

II. 0·1993 *g* der viermal aus Alkohol krystallisirten, lufttrockenen Substanz gaben 0·6024 *g* Kohlendioxyd und 0·1596 *g* Wasser.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{11}H_{14}N$	$C_{11}H_{15}N$
C	82·05	82·43	82·50	81·99
H	8·77	8·90	8·75	9·32

Die Bildung eines solchen indifferenten Reductionsproductes steht nicht ohne Analogie da, sie ist für Acridin charakteristisch und tritt auch nach A. Bernthsen[1] bei dem früher als Methylphenylacridiniumhydroxyd bezeichneten Alkoholate[2] ein; sie wurde auch, um auf eine der vorliegenden Base näherstehende Verbindung hinzuweisen, von L. Knorr[3] bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Methyllepidon beobachtet. Die Versuche, dieses Reductionsproduct durch mässige Oxydationsmittel wieder in die Base überzuführen, waren erfolglos. Sowohl die Zusammensetzung, sowie das im Folgenden erwähnte Verhalten der Base zu Oxydationsmitteln stehen dieser Rückbildung im Wege.

Oxydationsproduct der Base.

Die Base sollte nach ihrer dem Methylchinoliniumhydroxyd ähnlichen Zusammensetzung durch das Decker'sche Oxydationsverfahren, d. i. mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung eine dem Methylchinolon entsprechende Verbindung geben. Das Resultat zweier Versuche, die genau nach der für die Oxydation von Chinolinjodmethylat von Decker[4] angegebenen Vorschrift ausgeführt wurden, war ein dunkel gefärbtes Öl, das sich mit Säuren violett färbte und nach seinem sonstigen Verhalten keine einheitliche Verbindung zu sein schien.

Besseren Erfolg erzielte ich beim Versuche, die Base in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat unter Zusatz von Ammoniak zu oxydiren. Die Oxydation geht bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. XVIII (1885), S. 1815.

[2] Journ. für praktische Chemie, Bd. 45, S. 195.

[3] Annalen der Chemie, Bd. 236, 109.

[4] Journ. für praktische Chemie, Bd. 47, S. 31.

Digitized by Google

vor sich, sie wird erst, wie ich mich durch Wägung des abgeschiedenen Silbers überzeugte, durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Um dabei die Bildung gefärbter Producte zu vermeiden, ist stets für einen Überschuss an Ammoniak zu sorgen. Das Reactionsproduct wurde durch Filtriren vom abgeschiedenen Silber getrennt, durch Destillation vom Alkohol befreit und nach dem Verdünnen mit Wasser durch Schütteln mit Äther gelöst. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung hinterliess ein nur schwach braun gefärbtes Öl.

Die Menge des sorgfältig vom Äther befreiten Productes, wie die des abgeschiedenen Silbers entsprachen nahezu der folgenden Gleichung:

$$C_{11}H_{15}NO + Ag_2O = H_2O + C_{11}H_{13}NO.$$

3·42 *g* Base wurde in wenig Weingeist gelöst, mit einer alkoholisch ammoniakalischen Lösung von 10 *g* Silbernitrat 10 Stunden hindurch am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Die Menge des reducirten Silbers betrug 3·89 *g*, die Ausbeute an Oxydationsproducte 3 *g*. Die theoretische Berechnung erfordert bei der Annahme obiger Gleichung 4·17 *g* Silber und 3·38 *g* Oxydationsproduct.

Ebenso behandelt gaben 6·38 *g* Base 7·08 *g* Silber und 5·7 *g* Oxydationsproduct, während die Theorie 7·79 *g* Silber und 6·30 *g* Oxydationsproduct verlangt.

Das Product lässt sich ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destilliren. Der Umstand, dass das Thermometer während der ganzen Destillation nur zwischen 260—265° schwankte, sprach für die Reinheit der Substanz. Das Destillat ist ein farbloses Öl, das pfefferminzartig, hinterher aber acetamidähnlich riecht und unter einem Druck von 751 *mm* bei 264—265° siedet (Thermometer ganz im Dampf).

Die Elementaranalyse bestätigte die obiger Gleichung zu Grunde gelegte Formel $C_{11}H_{13}NO$.

I. 0·1997 *g* des öligen Productes gaben 0·5508 *g* Kohlendioxyd und 0·1328 *g* Wasser.

II. 0·2431 *g* gaben 17·8 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 23° C. und 764 *mm* Druck.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{13}NO$
	I	II	
C	75·23	—	75·43
H	7·39	—	7·43
N	—	8·29	8·00

Als ich das ölige Product im gut verschlossenen Gefässe einen Tag bei strenger Winterkälte im Freien stehen liess, war es vollständig zu farblosen, säulenförmigen Krystallen erstarrt. Reste des noch im Zimmer aufbewahrten Öles erstarrten bei Berührung mit einem solchen Krystall sofort. Umso auffälliger war es, dass die im Freien entstandenen Krystalle schon bei der Berührung mit den Fingern schmolzen, während die im Zimmer erhaltenen Krystalle einen Schmelzpunkt von 50° zeigten. Dieses Verhalten wurde mir erklärlich, als ich einen Krystall der niedrig schmelzenden Form im Zimmer unter dem Mikroskop betrachten wollte. Schon beim Auflegen auf das Objectglas wurde er weiss und undurchsichtig. Der so veränderte Krystall schmolz dann ebenfalls nahe bei 50°.

Die Substanz krystallisirt also in zwei Formen, von denen die niedrig schmelzende die labile, die bei 50° schmelzende die stabile ist. Da es mir nicht gelungen ist, die bei 50° schmelzenden Krystalle bei starker Kälte durch Berührung mit einem Krystall der labilen Form in die niedrig schmelzende Substanz überzuführen, so halte ich diese Formen für monotrope Modificationen.[1] Die nur mit besonderer Vorsicht ausführbare Schmelzpunktbestimmung der labilen Form ergab für diese den Schmelzpunkt von 25°.

Die Krystalle der stabilen Form fallen besonders schön aus, wenn man ihre alkoholische Lösung über einen Krystall derselben Modification langsam verdunsten lässt; sie stellen dann durchsichtige, dachziegelartig über einander gelegte rhombenförmige Blättchen dar.

Dass die Krystalle vom Schmelzpunkte bei 50° nicht etwa eine polymere Form der niedriger schmelzenden Substanz

[1] Lehmann, Molecularphysik, Bd. 1, S. 193.

Digitized by Google

darstellen, beweist das Resultat der Moleculargewichtsbestimmung. Die im Beckmann'schen Apparate beobachtete Siedepunktserhöhung des reinen Äthers wies auf die einfache Formel $C_{11}H_{13}NO$ hin.

Constante für Äther: 21·05.

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz (Schmelzpunkt 50°)	Temperaturerhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für	
				$C_{11}H_{13}NO$	$C_{22}H_{26}N_2O_2$
13·15	0·1218 *g*	0·112°	174·1	175	350
13·15	0·2652	0·232	182·7	175	350
13·15	0 3354	0·298	180·1	175	350
13·15	0·6206	0·549	180·9	175	350

Die Krystalle sind in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in Wasser lösen sie sich selbst beim Kochen nur in geringer Menge. Die heissgesättigte Lösung scheidet beim Erkalten nur wenige Kryställchen (vom Schmelzpunkte 47°) ab. In Laugen ist die Substanz unlöslich.

Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich diese Verbindung sehr leicht. Da nun die Eigenschaft, mit Wasserdämpfen sich zu verflüchtigen, gerade den Lactimäthern, nicht aber den Lactamäthern zukommt[1] und die vorliegende Verbindung ihrer Entstehung nach, die Methylgruppe an Stickstoff gebunden haben muss, so suchte ich durch Anwendung des Zeisel'schen Verfahrens zur Methoxylbestimmung hierüber Aufklärung zu erhalten.[2] Das Resultat war ein absolut negatives.[3] Die Verbindung ist somit ein Lactamäther und doch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Ihrer Entstehung nach kommt ihr die folgende Constitution zu:

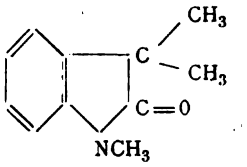
---

[1] Friedländer und Müller, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., XX (1887), S. 2009.

[2] L. Knorr, Methoxylepidin und Methyllepidon. Ann. der Chemie, Bd. 236, S. 105.

[3] Die Verbindung konnte nach Beendigung des Versuches durch Verdünnen der Jodwasserstoffsäure, Übersättigen mit Lauge und Ausschütteln mit Äther wieder unverändert und krystallisirt zurückgewonnen werden.

Digitized by Google



Ich bezeichne diese Verbindung, welche ein Derivat des Oxindols ist, der gebräuchlichen Nomenclatur[1] entsprechend, als *Pr*-1^n-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon.

In concentrirten Säuren löst sich das Indolinon auf, beim Verdünnen wird es aus diesen Lösungen in Form von öligen Tröpfchen wieder abgeschieden.

Die Lösung in concentrirter Salzsäure gibt beim Eintragen in ganz concentrirte Platinchloridlösung sogleich eine Ausscheidung von kleinen unter dem Mikroskope würfelförmigen Krystallen. Sie wurden auf einem Platinconus abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen, zwischen Papier und endlich durch Liegen an der Luft getrocknet.

Die lufttrockenen Krystalle erleiden im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk, endlich auch beim Erwärmen im Vacuum auf 80° keinen Gewichtsverlust. Bei 100° färben sich die Krystalle stark braun und nehmen anfangs rasch, bei längerem Erwärmen aber immer noch, wenn auch weniger bedeutend, an Gewicht ab. Das Salz schmilzt bei 157° unter Gasentwicklung. Beim Befeuchten mit Wasser wird es flüssig und bildet dann dunkelbraune, ölige Tropfen.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes weist auf die Zusammensetzung $(C_{11}H_{13}NOHCl)_2PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$ hin. Das Kry-

---

[1] v. Pechmann. Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. XVIII (1885), S. 318. Bezüglich der Zählung vergl. L. Knorr, Ann. der Chemie, 236, 292.

Indolinon nannte ich die Verbindung, weil sie sich zum Indolin, dessen Derivate zum Theil bekannt sind, z. B. Hydromethylketol von Jackson, Hydro-*Pr*-1^n-Methylindol von Wenzing etc., so verhält wie Pyrrolidon zu Pyrrolidin. Die Bezeichnung Indolon wäre ebenso uncorrect, als es die Benennung Chinolon und Lepidon für Derivate, die sich von einer um 2 Atome Wasserstoff reicheren Verbindung als Chinolin und Lepidin ist, ableiten, trotz der Gebräuchlichkeit ist. Wenn man Aceton Propanon nennt, so bleibt für diese Verbindung nur die Wahl für Indolinon. Der Ausdruck Indolin ist der von G. L. Ciamician und M. Dennstedt eingeführten Bezeichnung Pyrrolin (Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. XVI (1883), S. 1539, nachgebildet.

Digitized by Google

stallwasser konnte wegen des vorher erwähnten Verhaltens nicht direct bestimmt werden.

I. 0·2939 *g* gaben 0·3578 *g* Kohlendioxyd und 0·1060 *g* Wasser.

II. 0·3260 *g* gaben nach dem Abglühen 0·0811 *g* Platin.

III. 0·3084 *g* gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3346 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_{11}H_{13}NOHCl)_2PtCl_4+1\frac{1}{2}H_2O$
	I	II	III	
C	33·20	—	—	33·55
H	4·01	—	—	3·94
Pt	—	24·87	—	24·76
Cl	—	—	27·16	27·07

Das Goldsalz fällt ölig. Es gelingt durch Erwärmen mit nicht zu viel concentrirter Salzsäure das Salz beim Abkühlen der Mischung krystallisirt zu erhalten.

Bei Anwendung von 1 *g* Indolinon, das in 10 cm^3 concentrirte Salzsäure von 1·19 spec. Gew. gelöst und mit 70 cm^3 einer 3procentigen Goldchloridlösung gefällt wurde, entstanden nach dem Erwärmen mit 50 cm^3 concentrirter Salzsäure beim Abkühlen hellgelbe, durchsichtige Blättchen von der Form eines verschobenen Sechseckes. Sie wurden abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Salz schmilzt bei 148° unter Gasentwicklung und bildet dabei eine tief roth gefärbte Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde das Salz nach mehrstündigem Stehen im Vacuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure, wobei eine nur unbedeutende Gewichtsabnahme stattfand, verwendet. Das Resultat derselben wies auf ein nicht normales Goldchloriddoppelsalz von der Zusammensetzung $(C_{11}H_{13}NO)_2HCl.AuCl_3$ hin.

I. 0·2856 *g* gaben 0·4011 *g* Kohlendioxyd, 0·0994 *g* Wasser und 0·0816 *g* Gold.

II. 0·3505 *g* gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·2887 *g* Chlorsilber.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$(C_{11}H_{13}NO)_2HClAuCl_3$	$C_{11}H_{13}NOHClAuCl_3$
C	38·28	—	38·28	25·68
H	3·87	—	3·91	2·71
Au	28·57	—	28·52	38·22
Cl.....	—	20·38	20·59	27·59

Mit Quecksilberchloridlösung gibt die warm gesättigte, wässerige Lösung des Indolinons nach längerem Stehen eine in langen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung, die bei 122—123° schmilzt.

Gegen Oxydationsmittel ist das Indolinon sehr beständig. Eine mit Soda versetzte Permanganatlösung wird durch dasselbe auch bei tagelangem Stehen nicht entfärbt.

Eine empfindliche und charakteristische Reaction gibt die Lösung des Indolinons in concentrirter Schwefelsäure; diese farblose Lösung wird nämlich durch ein Körnchen Braunstein oder ein Kryställchen Kaliumbichromat intensiv kirschroth gefärbt.

B-Dibrom-*Pr*-1^n-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon. $C_{11}H_{11}Br_2NO$.

Fügt man Bromwasser zu diesem Indolinon, so tritt alsbald Entfärbung ein, dabei scheidet sich ein weisses krystallinisches Bromproduct aus, das nach dem Trocknen und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist vollkommen dem aus der Base $C_{11}H_{15}NO$ bei gleicher Behandlung entstandenen Bromproducte glich. Es stellte wie dieses farblose Krystallnadeln dar, die bei 126° schmolzen.

Zur Gewinnung des Bromproductes wurden 0·4207 *g* Indolinon in 50 *cm*^{3} Wasser suspendirt, mit 100 *cm*^{3} Bromwasser, die nach der massanalytischen Bestimmung 0·877 *g* freies Brom enthielten, geschüttelt. Nach 12 Stunden wurde das entstandene Bromproduct filtrirt und getrocknet; es wog 0·70 *g*. Das Filtrat enthielt noch 0·1733 *g* unverbrauchtes Brom und 0·359 *g* Bromwasserstoff. Es wurden somit für 1 Mol. Indolinon 292 Theile Brom (nahezu 4 Br) verbraucht und entstanden 291 Theile Bromproduct (statt 333, wie die Theorie erfordert) und 149 Theile Bromwasserstoff (d. i. nahezu 2BrH).

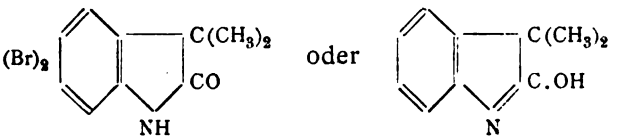
Digitized by Google

Die Bildung des Bromproductes vollzog sich nach der Gleichung

$$C_{11}H_{13}NO + 4\,Br = C_{11}H_{11}Br_2NO + 2\,HBr.$$

Es geht daraus hervor, dass bei der Bildung desselben Bromderivates aus der Indoliumbase vorerst durch Brom bei Gegenwart von Wasser das Indolinon entsteht, welches dann durch die weitere Einwirkung von Brom in dieses Dibromproduct übergeht.

Vergleicht man den Vorgang der Einwirkung von Bromwasser auf die Indoliumbase mit dem im Vorjahre beschriebenen Process[1] der Einwirkung von Bromwasser auf die aus dem Isobutylidenphenylhydrazin gewonnene, trimoleculare Base $(C_{10}H_{11}N)_3$, so drängt sich bei der Analogie der experimentell erwiesenen Reactionsgleichungen die Vermuthung auf, dass in dem dort beschriebenen Bromproducte, der Formel $C_{10}H_9Br_2NO$ vom Schmelzpunkte 180°, eine monomoleculare, dem Carbostyril entsprechende Verbindung der Constitution



vorliege. Die schon dort[2] erwähnte Bildung eines schwer löslichen Kalisalzes, endlich der Umstand, dass die alkoholische Lösung des Bromproductes mit Silbernitrat auf Zusatz von Ammoniak ein schwer lösliches Silbersalz ausscheidet, sprechen zu Gunsten dieser Auffassung. Unwiderlegbar wird dieselbe gesichert durch die nachstehend beschriebene Überführung dieses Bromproductes in das der Indoliumbase.

Erhitzt man nämlich das Product (2 *g*) mit Jodmethyl (0·7 *cm*³) und einer Auflösung von Natrium (0·2 *g*) in Methylalkohol (10 *cm*³) fünf Stunden hindurch im Rohre auf 100°, so finden sich nach dem Erkalten statt der ursprünglich gelben Blättchen schwach gefärbte Krystallnadeln vor, die sich

[1] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1895, S. 864.

[2] L. c. S. 863.

Digitized by Google

identisch mit dem vorhin beschriebenen *B*-Dibrom-*Pr*-1^{n}-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon erwiesen.

Ihre Unlöslichkeit in Kalilauge, der nach einmaligem Umkrystallisiren des mit Wasser gewaschenen Productes vollkommen übereinstimmende Schmelzpunkt von 125—126°, sowie die Elementaranalyse liessen dies sicher erkennen.

0·2847 *g* gaben 0·4137 *g* Kohlendioxyd und 0·0911 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}Br_2NO$
C	39·63	39·64
H	3·55	3·30

Es steht demnach einerseits fest, dass die trimoleculare Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ bei der Behandlung mit Bromwasser ein Dibromdimethylindolinon liefert und es ist anderseits damit auch die nahe Beziehung der aus dem Isobutylidenphenylhydrazin gewonnenen allerdings trimolecularen Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ zu der hier untersuchten Indoliumbase nachgewiesen.

B-Nitro-*Pr*-1^{n}-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon. $C_{11}H_{12}NO\,NO_2$.

Während das Bromproduct des Indolinons mit dem aus der Indoliumbase erhaltenen identisch ist, führt die Einwirkung von Salpetersäure auf Indolinon nicht unmittelbar zu dem aus der Indoliumbase erhaltenen Dinitroproducte.

Erwärmt man Indolinon mit viel Salpetersäure auf dem Wasserbade, so scheiden sich beim Erkalten der dunkelbraunrothen Lösung, gleichgiltig ob bloss 12- oder 48 procentige Salpetersäure verwendet wurde, lange Nadeln eines schwach gelbgefärbten Nitroproductes ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 201—202° schmelzen. Die bei der Darstellung vom Nitroproduct abgelaufene saure Flüssigkeit war durch einen nicht näher untersuchten Farbstoff, dessen Menge nach der Ausbeute an Nitroproduct nur unbedeutend sein konnte, tief roth gefärbt und dichroistisch.

Die Elementaranalyse der lufttrockenen Substanz wies auf ein Mononitroproduct hin.

Digitized by Google

I. 0·2965 *g* gaben 0·6510 *g* Kohlendioxyd und 0·1455 *g* Wasser.

II. 0·3375 *g* gaben 38·8 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 22° C. und 744 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{12}NO_2NO$
	I	II	
C	59·88	—	60·00
H	5·45	—	5·45
N	—	12·74	17·73

Erwärmt man dieses Nitroproduct mit rauchender Salpetersäure kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Erkalten und Verdünnen das bei 146° schmelzende Nitroproduct aus, welches bei der Nitrirung der Base sofort erhalten wurde. Das Auftreten des Mononitroproductes bei der Nitrirung des Indolinons ist vielleicht dadurch erklärlich, dass hiebei die Reaction weniger heftig ist und zu einer geringeren Menge von niedrigen Stickstoffoxyden führt, als bei der Nitrirung der Indoliumbase, wo zugleich ein Oxydationsvorgang stattfindet.

Die Bezeichnung, wie die Constitutionsformel, stellen die dieser Abhandlung zugrunde liegende Verbindung $C_{11}H_{15}NO$ als quaternäre Base hin. Ihre Eigenschaft, in Wasser schwer, in Äther leicht löslich zu sein, durch Laugen aus ihren Salzen verdrängt zu werden, steht allerdings im Gegensatze zu den Eigenschaften der quaternären Basen der aliphatischen Reihe, spricht aber dennoch nicht gegen obige Auffassung und dies umsoweniger, als man, nach Roser,[1] fast allgemein die aus den Alkylhalogenderivaten der Chinolinreihe und des Acridins u. s. w. durch Alkali freigemachten Basen als wirkliche Ammoniumbasen mit fünfwerthigem Stickstoff, der ein Hydroxyl trägt, ansieht. Ob nun die hier als Indoliumbase bezeichnete Verbindung nicht vielleicht doch im Sinne Decker's[2] ein umgelagertes Product ist, konnte ich ebenso wenig entscheiden, wie ja auch Decker einen positiven Beweis für seine Auffassung bisher nicht bringen konnte. Die Salzbildung lässt sich jeden-

[1] Roser, Ann. der Chemie, Bd. 282, S. 369 und 376.

[2] Decker, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 47 (1893), S. 223.

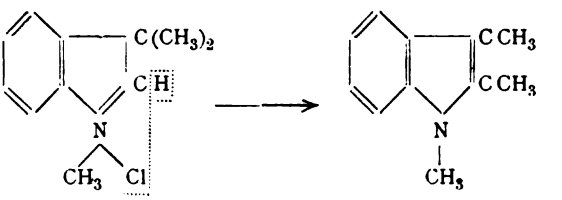
Digitized by Google

falls ungezwungener mit der Ammoniumoxydhydratformel erklären. Die Bildung eines Indolinons steht der Formel nicht im Wege, so lange nicht festgestellt ist, wie sich die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff bei Oxydationsvorgängen verhält. Ist deren Auflösung dabei von derselben Art wie die der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoffatomen, so ist die Bildung des Indolinons sogar zu erwarten, da ja die Bildung von Ketoverbindungen bei der Oxydation doppelt gebundener Kohlenstoffatome zu den gewöhnlichen Vorgängen gehört.[1]

Bemerkenswerth ist, dass es mir nicht gelungen ist, ein Alkoholat dieser Base zu erhalten, während doch die Bildung einer solchen Verbindung nach Decker bei den meisten dieser Basen leicht vor sich geht.

Die stark reducirenden Eigenschaften dieser Base brachten mich anfangs auf die Vermuthung, dass in ihr ein Aldehyd vorliege. Sie gab jedoch mit Hydroxylamin unter genauer Befolgung der von Freund zur Gewinnung von Hydrastininoxim[2] gegebenen Vorschrift kein Oxim. Noch stärker reducirende Eigenschaften, wie das vorliegende Product, zeigt das von Knorr gewonnene 1-Oxy (2, 5)-Dimethylpyrrol,[3] welches auch Fehling'sche Lösung beim Kochen reducirt.

Sehr bemerkenswerth ist der oben beschriebene glatte Übergang der Indoliumbase in Trimethylindol beim Kochen mit Salzsäure. Es findet dabei offenbar durch Anlagerung und Wiederabspalten der Elemente H und Cl ein Platzwechsel der doppelten Bindung statt, welcher die Wanderung einer Methylgruppe von *Pr*-3 zu *Pr*-2 bedingt.



[1] Vergl. Tiemann, Ber. d. d. chem. Gesellschaft, XXVIII. Bd. (1895), S. 2174.

[2] Ber. d. d. chem. Gesellschaft, Bd. XXII, S. 457 (1889).

[3] Ann. der Chemie, Bd. 236, 302.

Digitized by Google

Die in der Indolgruppe bisher unbekannte Art von Basen veranlasst mich, zu untersuchen, ob sich nicht niedere homologe dieser Base darstellen lassen. Diesbezügliche Versuche werde ich demnächst beginnen.

Die Ausführung dieser Arbeit und der beiden unmittelbar vorangegangenen (Monatshefte für Chemie 1895, S. 183 und S. 849) wurde mir durch eine Subvention ermöglicht, welche mir die »Gesellschaft zur Förderung Deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« gewährte. Ich spreche an dieser Stelle hiefür meinen verbindlichsten Dank aus.

Digitized by Google

Über Anemonin

(I. Mittheilung)

von

Dr. **Hans Meyer.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

Für das Anemonin, den krystallisirbaren Bestandtheil der Extracte fast aller Anemonen- und Ranunculaceen-Arten hat — trotzdem sich schon vorher zahlreiche Forscher mit dieser interessanten Substanz beschäftigt hatten — erst Beckurts[1] die empirische Formel $C_{10}H_8O_4$ durch Analyse und kryoskopische Untersuchungen festgestellt.

Hanriot[2] hatte schon vorher die Anwesenheit einer Carbonyl- oder Aldehydgruppe wahrscheinlich gemacht. Ausserdem weiss man, dass das Anemonin das Anhydrid einer zweibasischen Säure ist, deren Hydrat sich auch in geringer Menge in den Anemonen vorfindet, aber noch recht wenig charakterisirt ist.

Was die Menge des in *Anemone pratensis* enthaltenen Pflanzenstoffes anbelangt, so lieferten die Destillate von je 10 *kg* frischen Krautes 4·8, beziehungsweise 5·2 *g* reinen Anemonins. Aus *Ranunculus acris*, der nach Beckurts sehr reich daran ist, konnte ich nur Spuren erhalten.

Die von mir untersuchten Präparate stammten — mit Ausnahme der oben erwähnten 10 *g*, die ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Franz Haiser in Scheibbs verdanke — theils aus der Sammlung des hiesigen Laboratoriums, theils wurden sie von E. Merck in Darmstadt bezogen.

---

[1] Arch. für Pharm., 230, 182 (1892).

[2] Bull. soc. chim., 47, 683 (1886).

Digitized by Google

Das Rohproduct wurde zweimal aus absolutem Alkohol und schliesslich aus viel siedendem Benzol umkrystallisirt und so in prächtigen, langen Krystallnadeln erhalten, deren Analysen die Formel von Beckurts vollkommen bestätigten.

I. 0·2110 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·4818 *g* CO_2 und 0·0888 *g* H_2O;
II. 0·2599 *g* gaben 0·5938 *g* CO_2 und 0·1071 *g* H_2O;
III. 0·2289 *g* gaben 0·5219 *g* CO_2 und 0·0921 *g* H_2O. (Präparat von Merck.)

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_8O_4$	Gefunden: I.	II.	III.
C	62·50	62·28	62·31	62·17
H	4·17	4·68	4·58	4·45

In Anbetracht der vielfach widersprechenden Angaben der verschiedenen Forscher über Zusammensetzung und Eigenschaften des Anemonins erschien es mir von Wichtigkeit, meine Präparate krystallographisch mit der Substanz vergleichen zu lassen, welche Frankenheim[1] als Anemonin untersucht hatte.

Herr Dr. Ph. Heberdey, welcher diese und die folgenden in vorliegender Studie veröffentlichten Messungen in liebenswürdigster Weise ausführte, hat mich dadurch zu grossem Danke verpflichtet.

Herr Dr. Heberdey schreibt:

»Anemonin aus Weingeist. Die Krystalle sind beiderseits entwickelt. Die Prismen, Pinakoïd und zwei Pyramidenflächen sind gut ausgebildet und geben eindeutige, ausgezeichnete Signale. Die anderen Pyramidenflächen sind derart gekrümmt, dass eine Messung unmöglich ist.

Die krystallographischen Constanten ergeben:

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: $a:b:c = 0·94786:1:1·19948$.

Beobachtete Formen: $a(100)$, $b(010)$, $m(210)$, $p(111)$.

---

[1] Arch. Pharm. (1850), 113, 3.

Digitized by Google

Messung und Rechnung stellen sich wie folgt; der Rechnung sind die mit * bezeichneten Werthe zugrunde gelegt.

Buchstabe	Indices	Messung	Rechnung
	100 : 101	—	38° 19'
$a : m$	100 : 210	25° 29'	25 31
$a : b$	100 : 010	90	90
$a : p$	100 : 111	50 59	50 59 *
$b : p$	010 : 111	53 26	53 22
$b : m$	010 : 210	64 30	64 29
$m : p$	210 : 110	34 39	34 35
	111 : 001	—	60 10
	111 : 101	36 38	36 38 *
	101 : 001	—	51 41
	111 : $1\bar{1}1$	73 16	73 16
	110 : 100	—	43 28
	110 : 010	—	46 20
	110 : 111	—	29 50
	110 : 210	—	18 9

Die krystallographischen Constanten stimmen mit denen Frankenheim's überein, welcher fand:

Axenverhältniss: 1 : 0·4777 : 0·409.

Krystallsystem: Rhombisch,

$$\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty = 130° 34'$$
$$\breve{P}\infty : \infty\breve{P}\infty = 112° 15'$$

und die Formen ∞P, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}$, $\breve{P}\infty$ beobachtete.

Derselbe nahm wegen Nichtvorkommens von (111) das Prisma (210) als Grundprisma. Das Axenverhältniss rechnete er aus diesem, (110) und dem Doma (101), welche beiden Flächen hier als (210) und (201) erscheinen«.

Das Anemonin krystallisirt aus Alkohol und Benzol in Form langer, glänzender Nadeln, aus Chloroform in Plättchen.

Charakteristisch ist der Schmelzpunkt der Substanz.

Digitized by Google

Im Capillarröhrchen auf 150° erhitzt, verflüssigt sie sich zu einem klaren, hellgelben Liquidum, das schon wenige Grade höher trübe wird und sich in eine amorphe, hautartige, gelbe Substanz verwandelt, die sich gegen 290° zersetzt.

Diese Eigenthümlichkeit ist wohl die Ursache, warum einige Forscher überhaupt keinen Schmelzpunkt für das Anemonin finden konnten.

Der Pflanzenstoff löst sich leicht in siedendem Alkohol, Methylalkohol und Chloroform, schwerer in Benzol und heissem Wasser, kaum in Äther und Ligroïn.

Von den Alkalien wird er mit rothgelber bis blutrother Farbe aufgenommen, welche beim Ansäuern wieder verschwindet. Der Übergang ist so scharf, dass man ihn zum Titriren des Anemonins benützen kann. Unter Voraussetzung der später zu beweisenden Bibasicität des Körpers ergeben sich daraus die der Formel $C_{10}H_8O_4$ entsprechenden Zahlenwerthe für das Moleculargewicht der Substanz.

I. 0·3507 *g* Anemonin verbrauchten 7·4 *cm*³ $^1/_2$ Normal-Kalilauge.

II. 0·4010 *g* verbrauchten 8·5 *cm*³ $^1/_2$ Normal-Kalilauge.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_4$	Gefunden	
		I.	II.
Mol. Gew.	192	189·6	188·9

Oxydation des Anemonins.

Von den gebräuchlichen Oxydationsmitteln wird das Anemonin entweder gar nicht angegriffen, oder aber total verbrannt. Alkalische Permanganatlösung oxydirt es schon in der Kälte, wobei Oxalsäure und Bernsteinsäure (von dieser etwa 25%) gebildet werden, die durch Titration, Schmelzpunkt und Analyse identificirt wurden.

Um zu beweisen, dass das Anemonin wirklich zwei Carboxylgruppen enthält — die Salze sind alle amorph bis auf ein schwer zu reinigendes Bleisalz — habe ich die Einwirkung von Jodalkyl und Alkali auf dasselbe untersucht.

Digitized by Google

Dimethyl-Anemonin.

Der neutrale Dimethylester wurde durch zweistündiges Erhitzen der in Methylalkohol gelösten Substanz mit der berechneten Menge Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl in 75 bis 80% iger Ausbeute erhalten. Die Temperatur betrug 95—100°, der Druck 3 Athmosphären. Die nach der Digestion erhaltene, rothgelbe Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade nahezu zur Trockne gebracht und der Rückstand mit kaltem Wasser versetzt. Die ungelöst bleibende, gelbliche Krystallmasse wurde in viel Äther gelöst und mit Sodalösung, schwefliger Säure und Wasser geschüttelt. Dann trocknet man den Äther mit frisch geglühter Pottasche, um schliesslich das Solven sabzudestilliren. Es hinterblieben fast farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 109—110°, welch letzterer auch durch nochmaliges Lösen in Methylalkohol und Auskrystallisirenlassen nicht alterirt wurde.

Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel lieferte genügend befriedigende Zahlen:

0·1050 *g* gaben 0·351 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_8(COOCH_3)_2$	Gefunden
2 CH_3O.....	26·0	24·88

Die Substanz ist leicht brennbar und fast unzersetzt flüchtig, in Alkohol, Äther und Methanol sehr leicht, in siedendem Wasser schwer löslich. In der Kälte wird sie selbst von concentrirter Kalilauge nicht angegriffen, beim Kochen unter Rothfärbung verseift, worüber weiter unten Genaueres berichtet werden wird.

Beim langsamen Abdunsten seiner ätherischen Lösung scheidet sich der Ester in grossen, glänzenden Krystallen ab. Dieselben sind gelblich, beiderseits entwickelt, die Flächen schlecht ausgebildet, oft corrodirt. Ausser den Prismenflächen erwies sich nur die Endfläche als messbar. Eine Domenfläche war noch vorhanden, aber so cavernös, dass auf die Messung verzichtet werden musste.

Digitized by Google

Krystallsystem: Triklin.
Beobachtete Flächen: (001) (110) ($1\bar{1}0$).
Die Messungen ergaben:

$001 : 1\bar{1}0 = 61°42'$
$001 : \bar{1}\bar{1}0 = 76\ 32$
$110 : 1\bar{1}0 = 71\ 25$
$110 : \bar{1}10 = 108\ 35$

Das optische Verhalten ist wegen Mangels an genügend durchsichtigem Materiale nicht bestimmbar. Mit den Bertrand'schen Platten lässt sich bloss feststellen, dass die Auslöschung auf (110) nicht parallel den Prismenkanten ist. (Heberdey.)

Wie die Anwesenheit zweier Methoxylgruppen durch die Zeisel'sche Methode, wurde die Reinheit der Substanz durch die Elementaranalyse erwiesen.

0·2099 *g* gaben 0·4608 *g* Kohlensäure und 0·1176 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_8O(COOCH_3)_2$	Gefunden
C	60·50	60·36
H	5·89	6·22

Der so erhaltene Ester, vom Schmelzpunkte 109—111°, ist also nach der Formel $C_7H_8(COOCH_3)_2.CO$ zusammengesetzt. Aus Wasser, in dem er schwer löslich ist, scheidet er sich in centimeterlangen schwachgelben Nadeln aus, die bei 99—100° schmelzen. Da ihre Lösung neutral reagirt, muss man annehmen, die Substanz habe Wasser addirt, wenn man sich das Resultat der Methoxylbestimmung vor Augen hält.

0·1762 *g* lieferten 0·2874 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8(COOCH_3)_2C(OH)(OH) + H_2O$
2 CH_3O ..	21·5	22·7

Digitized by Google

Monomethylanemonin.

Aus den Waschwässern von der Reinigung der Dimethylanemonins wurde, durch Ansäuern und Extrahiren mit Äther, in geringer Menge ein Körper isolirt, der methoxylhaltig und leicht löslich in siedendem Wasser war. Die Substanz, offenbar Monomethylanemoninhydrat, bildet, aus Wasser krystallisirt, gelbliche, eigenthümlich garbenförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 174—176°. Sie löst sich in Alkohol und Äther und wird von Alkalien mit rother Farbe aufgenommen.

Diäthylanemonin

entsteht in 60—70% iger Ausbeute beim Erhitzen von Anemonin mit Natriumäthylat und überschüssigem Jodäthyl in alkoholischer Lösung. Die Temperatur betrug 105—110°, das Manometer zeigte $3^1/_2$ Athmosphären Druck.

Der Ester bildet breite, farblose oder schwach grünliche Nadeln, die bei 47° C. schmelzen und sich gegen Solventien ebenso verhalten, wie das Dimethylanemonin.

Nach der Methode von Siwoloboff[1] im Glasröhrchen erhitzt, siedet er bei 252° unter Dunkelfärbung und destillirt fast unzersetzt.

Durch langsames Verdunstenlassen einer ätherischen Lösung wurden centimeterlange Krystallindividuen erhalten, über deren krystallographisches Verhalten Herr Dr. Heberdey bemerkt: »Die Krystalle sind schwach grünlich gefärbt, säulenförmig, zwei Flächen gross, zwei Flächen klein entwickelt. Pyramidenflächen fehlen.

Es scheint ein monoklines Prisma

$$\infty P = 85°35'$$

vorzuliegen. Die Auslöschungsschiefe auf den grossen Flächen mit den Bertrand'schen Platten beträgt, bezogen auf die Kanten der Prismenzone, 24°25′.

Durch dieselbe Fläche tritt eine der beiden Axen excentrisch aus«.

---

[1] Ber. 19, 795.

Digitized by Google

Eine Äthoxylbestimmung lieferte den der Formel

$$C_7H_8CO(COOC_2H_5)_2$$

entsprechenden Werth.

0·2009 *g* gaben 0·3534 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
$2\,C_2H_5O$....	33·8	33·8

In der Hoffnung, dadurch noch bessere Ausbeuten an Ester zu erzielen, erhitzte ich einmal vier Stunden auf 130°; es resultirte indess unter diesen Bedingungen fast kar kein Diäthylanemonin, und die Hauptmasse des Ausgangsmaterials erschien in eine amorphe, gelbe Masse verwandelt, die alkylfrei und unlöslich in allen Solventien war und nicht unzersetzt schmolz.

Monoäthylanemonin.

Die rothen, alkalischen Waschwässer von der Reinigung des neutralen Esters gaben nach dem Ansäuern an Äther schwach gelbliche Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus 50%igem Alkohol bei 168—170° C. schmolzen.

Eine Äthoxylbestimmung erwies das Vorliegen des Monoäthylanemoninhydrates, denn es ergaben:

0·1997 *g* nach Zeisel 0·1910 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_8O\begin{matrix}COOH\\COOC_2H_5\end{matrix}$	Gefunden
C_2H_5O....	18·95	18·41

In ihrem Verhalten gegen Solventien entspricht die Substanz vollständig ihrem niedrigeren Homologen.

Einwirkung von Alkali auf Anemoninester.

Wie das Anemonin selbst, werden die Ester beim Behandeln mit Alkali in eine amorphe Säure von der Zusammen-

Digitized by Google

setzung $C_{10}H_8O_4 . 2H_2O$ übergeführt, die stark rothbraun oder gelbroth gefärbte amorphe Salze liefert.

Die Verseifung des Anemonindiäthylesters erfolgt sehr leicht beim Erwärmen mit alkoholischer Lauge.

0·1320 *g* verbrauchten 0·055 *g* KOH.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
KOH....	42·1	41·7

Versuche, durch partielle Verseifung unter Anwendung ungenügender Kalimengen zum zweiten sauren Ester zu gelangen, hatten vorläufig keinen befriedigenden Erfolg.

Einwirkung von Salzsäure auf Anemoninester.

Während das Anemonin durch Salzsäure in dieselbe amorphe Anemoninsäure $C_9H_8C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}(COOH)_2$ übergeführt wird, wie durch Alkali, erhält man beim Digeriren des Esters mit Salzsäure eine krystallisirende Substanz, die sich als

Anemonsäure

erwies. Zur Darstellung derselben wird je ein Gramm Dimethylanemonin zwei Stunden mit 20 *cm*³ verdünnter Salzsäure (1:6) auf dem kochenden Wasserbade digerirt, nach dem Erkalten auf etwa 60° mit etwas Thierkohle bis zur Entfärbung geschüttelt und dann filtrirt. Beim Stehen über Kalk im Exsiccator scheidet dann die Lösung farblose feine Nadeln vom Schmelzpunkte 208° C. (uncorr.) ab, die leicht löslich sind in Wasser und farblose, krystallisirende Salze geben.

Die Titration erwies, dass nur ein Molecül Wasser angelagert worden war.

0·1026 *g* brauchten zur Neutralisation 20·5 *cm*³ einer Kalilösung, von der 1 *cm*³ = 0·0027516 *g* KOH enthielt. Daraus folgt das Moleculargewicht:

Mol. Gew. . . . . 206·8

während sich für $C_{10}H_{10}O_5$ das Mol. Gew. . . . . 210 berechnet.

Digitized by Google

Die Substanz erweist sich in allen Eigenschaften identisch mit der von Beckurts als Anemonsäure beschriebenen Hydratform des Anemonins, welche dieser Forscher in geringer Menge in den Anemonen vorgefunden und in Form des Bleisalzes analysirt hat.

Es ist mir vorläufig nicht gelungen von diesem Hydrate zum Anemonin zurückzugelangen, aber ebensowenig ein zweites Molecül Wasser anzulagern; die Anemonsäure bleibt selbst beim Kochen mit Alkali farblos. Eine Erklärung dieser auffallenden Thatsache und weitere Angaben über das Verhalten dieser interessanten Substanz sei einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

Hanriot sowohl, als Beckurts vermuthen, dass das Anemonin einen Carbonylsauerstoff enthalte; namentlich hat letzterer Phenylhydrazin auf dasselbe einwirken lassen und so einen amorphen Körper erhalten, dem er die Constitution $C_7H_8CN_2HC_6H_5\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle N_2HC_6H_5$ zuschreibt.

Es gelingt indessen auch ein krystallisirtes Derivat darzustellen, wenn man folgendermassen vorgeht.

Ein Molecül des Pflanzenstoffes wird in drei Molecülen der Base gelöst, und schwach bis zum Eintreten der Reaction erwärmt. Nachdem die ziemlich heftige Einwirkung vorüber ist, giesst man in Wasser, kocht aus, um etwas unangegriffenes Phenylhydrazin zu entfernen und presst nach dem Erkalten die teigartige Masse des Reactionsproductes aus. Dann wird in Benzol gelöst. Nach einigen Tagen ist die Flüssigkeit von kugelig gruppirten, strohgelben Nädelchen erfüllt, die bei 164° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung von der so erhaltenen Substanz zeigte, dass sich drei Molecüle Phenylhydrazin an der Reaction betheiligt hatten, die Substanz also als Dihydrazid-Hydrazon zu formuliren sei.

0·2096 *g* gaben nach Dumas 34·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 15° C. und 740 *mm* Barometerstand.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	17·5	18·2

Um nun bestimmt zu entscheiden, wie viel Stickstoff als Hydrazon und wie viel als Hydrazid-Stickstoff in der Verbindung sei, wurde zuerst nach Strache[1] das Anemonin mit einer gewogenen Menge Phenylhydrazin zur Reaction gebracht, und der Überschuss an der Base, d. h. die nicht zur Hydrazonbildung verwendete Menge, durch Fehling'sche Lösung reducirt und der entstandene Stickstoff gemessen.

0·1732 *g* Anemonin gaben 22 *cm*³ mit Benzoldampf gesättigten feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Carbonyl-O...	8·4	7·8

Nun wurde eine Probe des wie oben berichtet dargestellten Dihydrazids in alkoholischer Lösung durch Fehling'sche Lösung reducirt und wieder der frei gewordene Stickstoff gemessen.

0·1820 *g* gaben 20 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 14° C. und 740 *mm* b.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_7O_2(N_2H_2C_6H_5)_3$	Gefunden
Hydrazid-Stickstoff...	11·80	12·65

Das Anemonindihydrazidhydrazon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich hingegen in Alkohol und Benzol. Mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder Eisenchlorid gibt es eine dunkelpurpurrothe Färbung, nach Bülow[2] und E. Fischer[3] eine specielle Reaction auf Säurehydrazide.

---

[1] Monatsh., 1893, S. 272.

[2] Ann. Ch. Ph., 236, S. 195.

[3] Ber. 22, S. 2728.

Digitized by Google

Auch die Ester des Anemonins geben, und zwar sehr leicht, Condensationsproducte mit Phenylhydrazin.

Das Dimethylanemoninhydrazon bildet sich, wenn man den Ester mit der berechneten Menge Base kurze Zeit auf 100° erhitzt, in Alkohol löst und mit Äther fällt. Das gelbliche Krystallpulver wird aus siedendem Alkohol gereinigt, der es beim Erkalten in Form feiner orangegelber Plättchen fallen lässt, die sich auf dem Filter zu einem Filz zusammenlegen. Der Schmelzpunkt liegt bei 170° C.

0·218 *g* gaben bei der Methoxylbestimmung 0·296 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_2HC_6H_5(CH_3)_2$	Gefunden
$2\,CH_3O$...	18·93	18·0

In concentrirter Schwefelsäure gelöst, gibt das Hydrazon auf Zusatz von Eisenchlorid oder Chromsäure eine schöne smaragdgrüne Färbung, die indess bald erblasst.

Das Diäthylanemoninhydrazon bildet prächtige goldglänzende Plättchen vom Schmelzpunkte 167° C. Mit Schwefelsäure und Oxydationsmitteln färbt es sich grasgrün.

0·1528 *g* gaben nach Dumas 13·1 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17° C. und 745 *mm* B.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_2HC_6H_5(C_2H_5)_2$	Gefunden
N.....	8·54	8·78

Einwirkung von Hydroxylamin.

Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass auch Hydroxylamin mit dem Anemonindiäthylester reagirt. Die alkoholische Lösung der Verbindung mit der berechneten Menge Soda und Hydroxylaminchlorhydrat kurze Zeit gekocht, lieferte zwei verschiedene Derivate, deren eines in Äther, Alkohol und siedendem Wasser leicht löslich ist, Äthoxyl und Stickstoff enthält und bei 116° schmilzt. Es dürfte das Oxim des Esters darstellen.

Digitized by Google

Der zweite Körper ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Wasser. Aus letzterem wird er in Form feiner farbloser Nadeln erhalten, die alkylfrei und stickstoffhaltig sind und sich farblos in Alkali lösen. Augenscheinlich liegt hier das durch Verseifung des Esters enstandene Oxim der Anemonsäure vor. Im Capillarröhrchen bräunt sich das Product bei 210° und zersetzt sich bei etwa 260° ohne zu schmelzen. Es ist beabsichtigt, diese Substanz im Sinne der Beckmann-schen Reactionen zu untersuchen, was vorderhand wegen Materialmangels nicht geschehen konnte.

Aber auch so ist wohl schon jetzt die Frage, ob der Carbonylsauerstoff des Anemonins einer Aldehyd- oder Ketongruppe angehört, zu Gunsten der letzteren Auffassung zu entscheiden.

Das Anemonin reducirt alkalische Silberlösung erst in der Hitze, gibt keine schwerlösliche Bisulfitverbindung, reagirt nicht mit fuchsinschwefeliger Säure und lässt sich nicht mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin condensiren.

Letztere, nach Döbner[1] für Aldehyde charakteristische Reaction wurde unter variirten Bedingungen, doch stets mit negativem Erfolge versucht. Stets konnte nur α-Methyl-β-Naphtocinchoninsäure isolirt werden, die ihre Bildung der Spaltung der Brenztraubensäure in Acetaldehyd und Kohlensäure verdankt.

Anderseits zeigt das Anemonin nach Beckurts mit Nitroprussidnatrium die von Béla v. Bitto[2] angegebene Farbenreaction der Ketone.

Die Lieben'sche Jodoformprobe gibt das Anemonin nicht.

Fassen wir das bisher Gewonnene zusammen, so ergeben sich die folgenden Thesen für das Anemonin:

1. Das Anemonin besitzt, entsprechend den Angaben von Beckurts, die Formel $C_{10}H_8O_4$.

2. Die Darstellung der neutralen Ester $C_{10}H_8O_5(CH_3)_2$ und $C_{10}H_8O_5(C_2H_5)_2$ beweist, dass dasselbe das Anhydrid einer Dicarbonsäure;

---

[1] Ber. 27, S. 352 und 2020

[2] Lieb. Ann. 267, S. 372.

Digitized by Google

3. die Bildung der entsprechenden Phenylhydrazin- und Hydroxylaminderivate etc., dass diese Dicarbonsäure eine Ketonsäure sei.

4. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entstehen Bernsteinsäure und Oxalsäure.

5. Durch alkalische Verseifung werden die Dialkylester in eine amorphe Säure $C_{10}H_8O_4 + 2H_2O = C_7H_8C\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\begin{matrix}COOH\\COOH,\end{matrix}$

6. durch Erhitzen mit Salzsäure in eine krystallisirende Säure $C_{10}H_8O_4 + H_2O = C_7H_8CO\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ verwandelt; die amorphe Säure gibt gefärbte, die krystallisirte farblose Salze.

Diesen Thesen lässt sich noch auf Grund des Verhaltens unserer Substanz gegen Reductionsmittel und die Halogene die folgende hinzufügen:

7. Das Anemonin ist als ein gesättigter Körper in der Art der nicht partiell hydrirten, aromatischen Verbindungen zu betrachten, denn es geht bei der Reduction in eine gesättigte Oxysäure $C_9H_8C\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}(COOH)_2 + H_2O$ über und addirt weder Chlorjod (Hübl'sche Lösung), noch Brom.

Zu dem Vorstehenden sei noch Folgendes bemerkt. Was zunächst die relative Stellung von Carbonyl und Carboxyl im Anemonin anbelangt, so sprechen gegen das Vorliegen einer α-Ketonsäure folgende Thatsachen:

Es gelingt weder ein Condensationsproduct der Substanz mit Dimethylanilin herzustellen,[1] noch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Kohlensäure abzuspalten.[2] Zudem ist die Phenylhydrazinverbindung vollkommen normal constituirt und zeigt nicht den nach Roser[3] für Verbindungen der Form

$$R\begin{cases}CO—Cx_3\\COOH\end{cases}$$

---

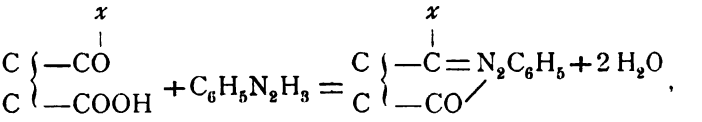
[1] Homolka, Ber. 18, S. 988.

[2] Ber. 18, 987.

[3] Ber. 18, S. 802, vergl. Bamberger und Philipp, Ber. 19, S. 1996.

Digitized by Google

charakteristischen Condensationsprocess:



wie aus der leichten Abspaltbarkeit zweier Phenylhydrazinreste beim Kochen der Substanz mit Fehling'scher Lösung ersichtlich ist.

Aber auch eine β-Ketonsäure kann das Anemonin — in Anbetracht seiner Beständigkeit (unzersetzten Verflüchtigung mit Wasserdämpfen etc.) — nicht sein.

Wäre nun das Anemonin eine γ-Ketonsäure, so müsste es gelingen, dasselbe oder den Ester zu einem Pyrrolderivate zu condensiren, was aber weder durch pyrogene Reactionen, noch durch Kochen mit Ammonacetat und Eisessig erreicht werden konnte.

Es bleibt also nur übrig — die Möglichkeit, dass das Anemonin eine doppelte δ-Ketonsäure wäre, also einen Ring von acht Kohlenstoffen enthielte, ist wohl ausgeschlossen — anzunehmen, dass das Anemonin zwei Kerne besitzt, deren einer die Carbonylgruppe enthält, der andere mit von den Carboxylen gebildet wird.

Denn dem negativen Ausfall der Lieben'schen Reaction nach zu schliessen, kann das Anemonin nicht die Gruppe CH_3—CO— enthalten, aber ebenso wenig kann das Carbonyl einer offenen ungesättigten Kette angehören, weil das Verhalten des Pflanzenstoffes den Halogenen gegenüber nicht dem eines ungesättigten Körpers entspricht.

Entgegengesetzt den Resultaten von Hanriot und Beckurts habe ich nämlich gefunden, dass das Anemonin keine »Jodzahl« gibt und von Brom nur substituirt und oxydirt wird, worüber ich demnächst ausführlicher berichten werde.

Zudem wird dasselbe bei der Reduction in eine Oxysäure $C_{10}H_{12}O_5+H_2O$ vom Schmelzpunkte 151—153° verwandelt, die sehr beständig ist, Permanganat erst beim Kochen reducirt und einen Dimethylester (Schmelzpunkt 94—95°) und ein Acetylderivat (Schmelzpunkt 137°) liefert.

Digitized by Google

Besondere Beachtung wird noch der auffallenden Thatsache zugewendet werden müssen, dass sowohl das Anemonin wie seine sauren und neutralen Ester sich mit Alkalien roth färben, unter Bildung der Salze der amorphen Säure $C_{10}H_{12}O_6$, während die Anemonsäure $C_{10}H_{10}O_5$ selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge farblos bleibt und kein weiteres Wasser addirt.

Die Säure $C_{10}H_{14}O_6$ — sie heisse Anemonolsäure — ist nicht das einzige Reductionsproduct des Anemonins; bei sehr energischer Einwirkung von Zink und alkoholischer Salzsäure wurde ein Öl von auffallendem Menthongeruche erhalten, dessen Reinigung mich momentan beschäftigt.

Die Anemonolsäure ist besonders dadurch interessant, dass sie grosse Ähnlichkeit mit der Isocantharidinsäure[1] zeigt, von der sie sich durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffen unterscheidet und die den gleichen Schmelzpunkt besitzt.

Überhaupt liegt es nahe, nach einer Beziehung zwischen dem Anemonin $C_{10}H_8O_4$ und dem Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ zu suchen; sind doch beide Verbindungen Anhydride gesättigter Ketonsäuren, von ähnlicher physiologischer Wirkung (vesicantia), deren Ester sich durch Wasserlöslichkeit auszeichnen u. s. w.

Nicht unerwähnt will ich noch lassen, was Brehm[2] über die Gattung *Meloë*, unsere bestbekannte einheimische Pflasterkäfergattung sagt: »Die Maiwürmer, Ölkäfer (Ölmutter, Meloë) .... sind leicht kenntlich .... an dem braunen ölartigen Safte, welcher aus den Gelenken der Beine hervortritt, sobald man sie zwischen die Finger nimmt. Er ist es, welcher das sogenannte Cantharidin enthält...«

»...Die Larven...suchen sich...die weissen und gelben Anemonen, die saftreichen, immer dürstenden Dotterblumen mit ihren glänzenden Blättern, die mancherlei Ranunkeln, kurz alle, welche ... die Volkssprache unter dem Namen „Butter- oder Kuhblumen“ zusammenfasst.«

---

[1] Anderlini, Ber. 24, S. 1998.

[2] Thierleben, I, VI, S. 106; vergl. Martin, Naturg. der Thiere, II, 2, S. 64.

Digitized by Google

Sonach scheint es, dass die Pflasterkäfer ihr Gift als Anemonin resorbiren, um dasselbe zu Cantharidin reducirt wieder von sich zu geben.

Den so vermutheten Zusammenhang zwischen den beiden Substanzen exact experimentell zu erweisen, eventuell, wenn möglich, den im Thierkörper stattfindenden Umwandlungsprocess auf synthetischem Wege nachzubilden, soll meine nächste Aufgabe sein.

Digitized by Google

XI. SITZUNG VOM 23. APRIL 1896.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 105, Abth. II. a, Heft I (Jänner 1896(

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. G. Jaumann an der k. k. deutschen Universität in Prag unter dem Titel: »Elektrostatische Ablenkung der Kathodenstrahlen«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine Arbeit aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien: »Über das Phenylhydrazon und Oxim des Protocatechualdehyds«, von Dr. Rud. Wegscheider.

Digitized by Google

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

Digitized by Google

Digitized by Google

278.5

SITZUNGSBERICHTE

132.

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. V. BIS VII. HEFT.

JAHRGANG 1896. — MAI BIS JULI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 2 TAFELN UND 2 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1896.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 5. bis 7. Heftes Mai bis Juli 1896 des CV. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XII. Sitzung vom 7. Mai 1896: Übersicht 265

Kulisch V., Zur Kenntniss des Lophins und der Glyoxaline . . . 267

XIII. Sitzung vom 15. Mai 1896: Übersicht 276

XIV. Sitzung vom 21. Mai 1896: Übersicht 277

Segalle R., Über einige Halogensubstitutionsproducte des Resacetophenons und seines Diäthyläthers 279

Zellner J., Zur Kenntniss der Rapinsäure 292

Hirsch F., Über den Chininsäureester und dessen Überführung in *p*-Oxykynurin 297

XV. Sitzung vom 11. Juni 1896: Übersicht 315

Lachowicz Br., Über die Condensation des Benzaldehyds mit Acetessigester mittelst aromatischer Amine 318

Cohn P. und *Fleissner F.*, Über die Trennung des Palladiums von Platin 336

XVI. Sitzung vom 18. Juni 1896: Übersicht 340

XVII. Sitzung vom 2. Juli 1896: Übersicht 345

XVIII. Sitzung vom 9. Juli 1896: Übersicht 347

Skraup Zd. H., Über die Cincholoiponsäure 351

Freund M., Zur Kenntniss der Wirkung des Aluminiumchlorids . 381

Weidel H., Über das γ-Acetacetylchinolyl 387

Herzig J. und *Meyer H.*, Studien über die Phtaleïne. (I. Abhandlung) 407

Micko K., Über das α-Acetacetylpyridyl 420

Herzig J., Studien über Quercetin und seine Derivate. (XII. Abhandlung) 440

Moldauer D., Über zwei isomere Nitrosophloroglucindiäthyläther . 448

Brunner K., Über Indolinone. (I. Abhandlung) 465

Goldschmiedt G. und *Kirpal A.*, Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure 477

— und *Knöpfer G.*, Über Allentricarbonsäureäthylester. (Mit 1 Textfigur) 492

Digitized by Google

1897

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. V. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XII. SITZUNG VOM 7. MAI 1896.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Heft II (Februar 1896).

Das k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium (Marine-Section) übermittelt ein vom Commando S. M. Schiff »Pola« eingelangtes Telegramm, laut welchem dieses Schiff nach Abschluss der wissenschaftlichen Expedition im nördlichen Theile des Rothen Meeres am 29. v. M. im Golfe von Suez eingelaufen ist und nach sechstägigem Aufenthalt daselbst die Rückreise nach dem Hafen von Pola antreten wird.

Se. Excellenz der Herr Minister für Cultus und Unterricht übermittelt ein Exemplar der Regierungsvorlage des Staatsvoranschlages für das Jahr 1896, Capitel IX »Ministerium für Cultus und Unterricht *A*, *B*, *C*«, sowie des Finanzgesetzes vom 28. März 1896, mit dem Beifügen, dass die ordentlichen Ausgaben der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien mit 64.000 fl. und die ausserordentlichen mit 18.000 fl. genehmigt worden sind.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt als Fortsetzung seiner Mondarbeiten achtzehn weitere photographische Mondvergrösserungen nach den neuesten Aufnahmen der Lick-Sternwarte mit hierauf bezüglichen Erläuterungen.

Herr Franz Réchnowski, Ingenieur in Lemberg, übersendet einen Bericht über seine Entdeckung eines neuen Grundstoffes, welchen derselbe »Electroid« nennt.

Herr Albin Belar, Assistent für Chemie an der k. u. k. Marine-Akademie in Fiume, übermittelt ein versiegeltes Schreiben

Digitized by Google

behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Untersuchungen des Lichtes phosphorescirender Körper«.

Das w. M. Herr Oberbergrath Dr. E. v. Mojsisovics überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung: »Beiträge zur Kenntniss der obertriadischen Cephalopodenfaunen des Himalaya«.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht eine Abhandlung von Dr. Konrad Zindler, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, betitelt: »Eine Methode, aus gegebenen Configurationen andere abzuleiten«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung: »Über die Wirbel der Knochenfische und die Chorda dorsalis der Fische und Amphibien«.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof E. Mach überreicht eine Abhandlung des Herrn E. Oekinghaus, Lehrer an der königl. Baugewerbeschule in Königsberg: »Über die Schallgeschwindigkeit beim scharfen Schuss«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang übergibt eine für die Sitzungsberichte bestimmte Mittheilung: »Über die Symmetrieverhältnisse der Krystalle«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von Dr. Victor Kulisch in Wien: »Zur Kenntniss des Lophins und der Glyoxaline«.

Digitized by Google

Zur Kenntniss des Lophins und der Glyoxaline

von

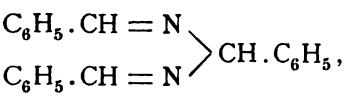
Dr. **Victor Kulisch.**

Wenn ich hier über eine synthetische Darstellung des Lophins Mittheilung mache, so geschieht dies, weil mir dieselbe insoferne ein theoretisches Interesse zu beanspruchen scheint, als man hieraus berechtigt ist, gewisse Schlüsse auf dessen Constitution und somit auch auf die Constitution der Glyoxaline im Allgemeinen zu ziehen.

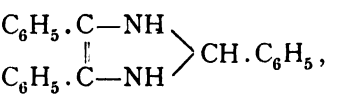
Das Lophin wurde zwar schon öfters zum Gegenstande eines eingehenden Studiums gewählt, aber die Ansichten über seine Constitution waren wenigstens noch bis vor Kurzem getheilt und erst die schönen Arbeiten von O. Wallach[1] und R. Japp[2] über die Glyoxaline haben Wesentliches zur Klärung dieser Frage beigetragen, wenn sie dieselbe auch noch nicht endgiltig gelöst haben.

Was speciell das Lophin anbelangt, so machten den Anfang in der Reihe der Forscher Laurent und Fownes,[3] die dasselbe unter den Destillationsproducten des Hydrobenzamids und Amarins nachwiesen.

Ihre nahe Beziehung lässt sich durch die Formeln ausdrücken:



Hydrobenzamid



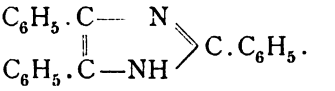
Amarin

[1] Ber. 16, 534.

[2] Ann. 15, 2418, 16, 284.

[3] Ann. 54, 368.

Digitized by Google



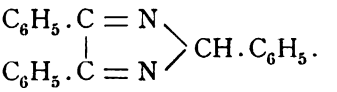
Lophin

Später wurde es von Gössmann[1] durch Erhitzen von Bittermandelölbisulfit mit Kalkhydrat dargestellt.

F. Fischer und Troschke[2] erhielten es beim Kochen einer Lösung von Amarin in Eisessig mit CrO_3. F. R. Japp und H. H. Robinson[3] haben in ihrer Arbeit über die Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Phenantrenchinon und Oxyaldehyd auch versucht, an Stelle des Phenantrenchinons Benzil anzuwenden und kamen hiedurch zu einem Oxyderivat des Lophins, das bei der Eliminirung der Hydroxylgruppe Lophin gab.

Bis dahin wurde dem Lophin als Triphenylglyoxalin theils die von Wyss,[4] theils die von Lubavin für das Glyoxalin aufgestellte Formel zugesprochen.

Im selben Jahre wiederholte Radziczewski[5] diesen Versuch der Glyoxalinsynthese, indem er Benzil und Benzaldehyd mit $2\,NH_3$ condensirte und nimmt in Anbetracht dessen eine andere Formel an, eine Interpretation, die bei Betrachtung der von ihm angeführten Reactionen gewiss viel Wahrscheinlichkeit für sich hatte. Das Schema derselben ist folgendes:



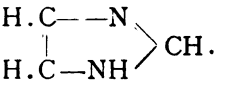
Anderseits zeigen die von Japp und Wallach angeführten Thatsachen, dass, wenn schon die von Wyss und später von Lubavin angegebenen Formeln sich nicht gut mit den Eigenschaften der fraglichen Basen in Einklang bringen lassen, dies nach der von Radziczewski vorgeschlagenen Glyoxalin-

---

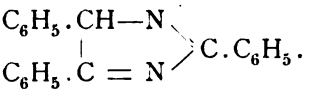
[1] Ann. 93, 329.
[2] Ber. 13, 708.
[3] Ber. 15, 1268.
[4] Ber. 9, 1542.
[5] Ber. 16, 1493.

Digitized by Google

formel noch weniger möglich sei. Japp nimmt daher im Glyoxalinmolekül eine Imidogruppe an und formulirt dieselbe folgendermassen:



Von diesen Punkten ausgehend, versuchte ich nun durch Einwirkung von Benzamidin auf Benzoin zu einem Körper zu gelangen, der bei Annahme der Radziczewski'schen Formel ein Isomeres des Lophins hätte sein müssen, und zwar nach dem Schema:



Eine dem Lophin isomere Substanz hat bereits G. Kühn[1] bei Wiederholung der Ekmann'schen Versuche[2] durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf Hydrobenzamid bei erhöhter Temperatur neben Lophin erhalten und beschrieben.

Synthese.

Zur Darstellung der obenerwähnten Substanz erwärmte ich ein Gemisch molecularer Mengen von salzsaurem Benzamidin, Benzoin und Natronlauge in circa 50% alkoholischer Lösung am Rückflusskühler mehrere Stunden im Wasserbade, worauf sich beim Erkalten lange, gelbgefärbte Nadeln ausschieden, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurden. Aus der Mutterlauge schieden sich nach dem Einengen auf dem Wasserbade noch eine kleine Partie derselben aus. Dieselben wurden, dreimal aus Alkohol umkrystallisirt, in reinem Zustande erhalten, was durch die Elementaranalyse vollkommen bestätigt wurde.

0·185 *g* im Toluolbade getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0·763 *g* CO_2 und 0·0881 *g* H_2O.

---

[1] Ann. 122, 308.

[2] Ann. 112, 155.

Digitized by Google

Das (nach Kjeldahl) aus 0·2274 *g* Substanz erhaltene Ammoniak neutralisirte 15·2 *cm*³ $^1/_{10}$-Norm. Salzsäure.

Entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$
C.....	84·91	85·13%
H.....	5·29	5·40
N.....	9·35	9·46

Die oben ausgesprochene Erwartung, zu einem Isomeren des Lophin, einem sogenannten β-Triphenylglyoxalin (wenn man bei Annahme der Radziczewski'schen Formel das zwischen den beiden Stickstoffatomen befindliche Kohlenstoffatom mit α bezeichnet) zu gelangen, trat jedoch nicht ein.

Das auf diese Art erhaltene Product zeigte sich als vollkommen identisch mit dem Lophin, das Radziczewski und andere Forscher erhielten.

Sein Schmelzpunkt lag bei 275° und ebenso der der salzsauren Base, welche durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung desselben bereitet wurde, bei 155°.

Beim Schütteln mit concentrirter alkoholischer Kalilauge zerfiel es unter Lichterscheinung in Benzoesäure und Ammoniak, die ich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Äther entzog und nach dem Umkrystallisiren am Schmelzpunkte 120° und der charakteristischen Färbung des Ferrisalzes erkannte.

Da nun diese Art der Synthese sich keineswegs mit der von Radziczewski proponirten Formel in Einklang bringen lässt und eher für die Japp'sche Formel spricht, so habe ich, um dieser interessanten Frage näher zu treten und den endgiltigen Beweis für die Richtigkeit dieser letzteren Annahme zu liefern, noch folgende, mit voriger Synthese allerdings nicht in directem Zusammenhange stehende Versuche angestellt.

I. Versuch.

Ein durch die Glyoxalinsynthese nach Radziczewski's Vorschrift dargestelltes Lophin (circa 5 *g*) wurde mit überschüssigem Jodäthyl mehrere Stunden bei Wasserbadtemperatur

Digitized by Google

erhitzt und das nach Abscheidung von unverändertem Lophin auf Zusatz von Kali aus dem restirenden Theile des Röhreninhaltes erhaltene Product durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Dasselbe bildete weisse Blättchen, die im Capillarröhrchen erhitzt zuerst etwas zusammensinterten und dann den von Kühn angegebenen Schmelzpunkt von 234° zeigten. Dieser Schmelzpunkt kommt jedoch, wie ich später gesehen habe, nicht dieser Substanz, sondern dem Äthyllophin zu, da die ursprüngliche Substanz schon gegen 150° Jodäthyl abspaltet, was durch Einleiten in alkoholische Silbernitratlösung constatirt wurde.

Kühn bezeichnet diese Verbindung als Biäthyllophiumjodür und berechnet sie irrthümlich für die Formel $C_{21}H_{16}N_2(C_2H_5)_2J$, während dieser Substanz die Formel $C_{21}H_{15}N_2(C_2H_5)_2J$ zukommt. Dass die Elementaranalyse bei einem so geringen procentischen Unterschied, der bereits in die Fehlergrenze der Analysen fällt, nicht genügend Aufschluss geben kann, liegt auf der Hand und ist dieser Fehler daher auch von Kühn übersehen worden. Meine und Kühn's Analysen stimmen auch ziemlich gut überein.

0·1832 *g* über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0·4192 *g* CO_2 und 0·0839 *g* H_2O.

Das (nach Kjeldahl) aus 0·2811 *g* Substanz erhaltene Ammoniak neutralisirte 11·5 cm^3 $^1/_{10}$-Norm. Salzsäure.

0·3619 *g* über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·177 *g* Jodsilber.

Entsprechend:

	Gefunden	Gefunden von Kühn	Im Mittel	Berechnet für $C_{25}H_{25}N_2J$	Berechnet für $C_{25}H_{26}N_2J$
C	62·41	62·2, 62·4	62·33	62·56	62·43
H.....	5·09	5·6, 5·03	5·24	5·21	5·41
N	5·72	.	5·72	5·83	5·82
J	26·42	26·8	26·61	26·38	26·33

Digitized by Google

Ich habe nun zunächst circa 3 *g* dieser Verbindung etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt und hierauf mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Elementaranalyse dieser in weissen, mikroskopisch kleinen prismatischen Krystallen erhaltenen und im Toluolbade getrockneten Substanz (Schmelzpunkt 234°) gab folgendes Resultat:

0·1720 *g* Substanz lieferten 0·5353 *g* CO_2 und 0·0962 *g* H_2O.

Das (nach Kjeldahl) aus 0·4001 *g* Substanz erhaltene Ammoniak neutralisirte 23·7 cm^3 $^1/_{10}$-Norm. Salzsäure.

Entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{15}N_2(C_2H_5)$
C.....	84·87	85·18%
H.....	6·21	6·17
N.....	8·29	8·46

Das Platindoppelsalz dieser Base ergab bei der Analyse:

0·3382 *g* über Schwefelsäure getrockneter Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0626 *g* Platin.

Entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{23}H_{20}N_2.HCl)_2PtCl_4$
Pt	18·51	18·32%

Erwärmt man etwas Äthyllophin in einer Eprouvette mit alkoholischem Kali unter öfterem Umschütteln, so tritt ein Zerfall in Benzoesäure, Ammoniak und Äthylamin ein; fügt man nun etwas Chloroform hinzu und erwärmt nochmals, so tritt deutlich der Geruch nach Carbylamin auf, ein Beweis für die Existenz des Alkyls am Stickstoff, eine Eigenschaft, der wohl die Japp'sche Formel, keineswegs aber die von Radziczewski proponirte, Rechnung zu tragen im Stande ist.

Digitized by Google

Zur Bestätigung habe ich daher an dieser Substanz die Bestimmung des Alkyls am Stickstoff nach J. Herzig und H. Meyer[1] ausgeführt, und zwar, wie ich zeigen werde, mit positivem Erfolge.

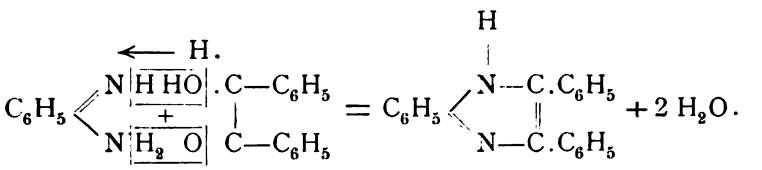
0·3309 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·2254 *g* Jodsilber.

Entsprechend:

	Gefunden	Berechnet $C_{21}H_{15}N_2.(C_2H_5)$
C_2H_5	8·46	8·95%

Es wurde somit durch meine Versuche dargethan, dass das Lophin eine Imidogruppe enthält, die alkylirbar ist und ihm daher die von Japp aufgestellte Formel zuzusprechen ist während jene von Radziczewski proponirte wahrscheinlich der von Kühn gefundenen isomeren Substanz zukommen dürfte.

Nach diesen Ergebnissen interpretire ich den Vorgang der Reaction bei meiner Synthese unter der Annahme einer Umlagerung im Sinne der Gleichung



Es erklärt dies auch, dass Pinner[2] bei seinem Versuche durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzamidin zum Benziliden-Benzamidin zu gelangen, in den ersten Krystallisationsfractionen stets Lophin vorfand; er äussert sich hierüber folgendermassen: »Die Entstehung von Lophin bei diesem Versuche kann in zweierlei Weise gedeutet werden. Entweder findet bei der langdauernden Einwirkung von Benzaldehyd auf

[1] Monatshefte für Chemie, 15, 613.

[2] Pinner, die Imidoäther und ihre Derivate Berlin, 1892.

Digitized by Google

Benzamidin eine theilweise Zersetzung des letzteren unter Bildung von Ammoniak statt, welches mit Benzaldehyd allmälig Lophin liefert, oder, was wahrscheinlicher ist, das zunächst entstandene Benziliden-Benzamidin $C_{14}H_{12}N_2$ verbindet sich zum Theile mit Benzaldehyd zu $C_{21}H_{18}N_2O$, welches unter Abspaltung von Wasser Lophin liefert.

Letztere Vermuthung findet somit durch diese Synthese ihre Bestätigung, da ja das Benzoin als ein Bimoleculares des Benzaldehyds aufzufassen ist.

III. Versuch.

Wiewohl die Frage, ob das Lophin in gleicher Weise constituirt ist wie die Glyoxaline, sowohl durch die früheren Arbeiten als durch meine Versuche sichergestellt schien, habe ich es noch unternommen, die Bestimmung des Alkyls am Stickstoff gelegentlich auch an einem anderen Glyoxalinderivat, dem Äthylglyoxalin, auszuführen, und zwar mit demselben Erfolge.

Zu diesem Zwecke habe ich nach Wallach's Vorschrift moleculare Mengen von Glyoxalin, das in sehr wenig Alkohol gelöst war, und Bromäthyl kurze Zeit auf 120° erhitzt; die hiebei gebildete Doppelverbindung wurde in Wasser gelöst, mit wässerigem Kali bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und die nun in Freiheit gesetzte Base mit Chloroform ausgeschüttelt. Dieselbe wurde nach dem Verjagen des Chloroform der fractionirten Destillation unterworfen, wobei das Hauptproduct bei 210° überging und für meine Versuche in Anwendung kam.

Das hieraus dargestellte Platindoppelsalz wurde analysirt.

0·3016 *g* bei 100° getrockneter Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0·0980 *g* Platin.

Entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_8N_2.HCl)_2PtCl_4$
Pt	32·49	32·63%

Die Bestimmung des Alkyls am Stickstoff nach Herzig und Meyer mit Anwendung von Jodammonium ergab:

Digitized by Google

0·3121 *g* Substanz gaben 0·7721 *g* Jodsilber.

Entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_3N).N.C_2H_5$
C_2H_5	30·63	30·2%

Hieraus ergibt sich nun die Berechtigung, das Lophin als gleich den Glyoxalinen constituirt aufzufassen.

Digitized by Google

XIII. SITZUNG VOM 15. MAI 1896.

Se. Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter theilt mit, dass Seine k. u. k. Hoheit der durchlauchtigste Curator der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Herr Erzherzog Rainer, gnädigst bekanntgegeben habe, dass Höchstderselbe bei der am 3. Juni abzuhaltenden diesjährigen feierlichen Sitzung der kaiserl. Akademie wegen Abwesenheit in Dienstesangelegenheiten zu erscheinen verhindert sei.

Das c. M. Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine im Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit von Dr. Julius Zellner, betitelt: »Zur Kenntniss der Rapinsäure«.

Der Commandant S. M. Schiff »Pola« Herr k. u. k. Linienschiffs-Capitän Paul Edler v. Pott übermittelt aus Suez ddo. 5. Mai l. J. einen Thätigkeitsbericht über die Missionsreise S. M. Schiff »Pola« im Rothen Meer während der Campagne 1895—1896.

Herr Regierungsrath Prof. I. Luksch, Mitglied der wissenschaftlichen Expedition S. M. Schiff »Pola«, übersendet aus Port Tewfik (Suez), ddo. 1. Mai l. J., einen vorläufigen Bericht über die physikalisch-oceanographischen Untersuchungen im Rothen Meere vom October 1895 bis Mai 1896.

Schliesslich theilt der Vorsitzende einige briefliche Nachrichten mit, welche ihm von dem Leiter der wissenschaftlichen Arbeiten der Expedition im Rothen Meere, Herrn Hofrath Director Steindachner, über den Erfolg und Abschluss dieser Expedition zugekommen sind.

Digitized by Google

XIV. SITZUNG VOM 21. MAI 1896.

Der Vicepräsident der Akademie Herr Prof. E. Suess führt den Vorsitz.

†

Der Vorsitzende gibt der tiefen Trauer Ausdruck über das am 19. Mai erfolgte Ableben des Ehrenmitgliedes der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Seiner kaiserlichen und königlichen Hoheit

des durchlauchtigsten Herrn

ERZHERZOGS KARL LUDWIG.

Die Mitglieder nehmen stehend diese Trauerkundgebung entgegen.

Digitized by Google

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 105, Abth. I, Heft I—II (Jänner und Februar 1896).

Das k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium (Marine-Section) übermittelt ein vom Commando S. M. Schiff »Pola« eingelangtes Telegramm, laut welchem die Expedition aus dem Rothen Meer am 9. Mai 6^h 45^m v. M. glücklich nach dem Hafen von Pola zurückgekehrt ist.

Der Commandant S. M. Schiff »Pola« Herr k. und k. Linienschiffs-Capitän Paul Edler v. Pott übersendete aus Suez ddo. 5. Mai l. J. einen kurzgefassten Reise- beziehungsweise Thätigkeitsbericht der wissenschaftlichen Expedition S. M. Schiff »Pola« in das Rothe Meer im Jahre 1895 bis 1896.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Wiener Universität von Herrn G. Gjokić ausgeführte Arbeit, betitelt: »Zur Anatomie der Frucht und des Samens von *Viscum*«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben legt eine Abhandlung von Herrn R. Segalle aus dem Czernowitzer Universitätslaboratorium »Über einige Halogensubstitutionsproducte des Resacetophenons und seines Diäthyläthers« vor.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Herrn Friedrich Hirsch: »Über den Chininsäureester und dessen Überführung in *p*-Oxykynurin«.

Herr Prof. Dr. J. Latschenberger in Wien überreicht eine Arbeit, betitelt: »Das physiologische Schicksal der Blutkörperchen des Hämoglobinblutes«.

Digitized by Google

Über einige Halogensubstitutionsproducte des Resacetophenons und seines Diäthyläthers

von

R. Segalle.

Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. R. Přibram in Czernowitz.

Von den Halogensubstitutionsproducten des Resacetophenons sind bis jetzt nur zwei dargestellt worden, und zwar das Dibromresacetophenon, welches Wechsler[1] durch Behandlung einer essigsauren Lösung des Resacetophenons mit in Essig gelöstem Brom erhielt, ferner ein bromirtes Diäthylproduct, welches in analoger Darstellung ebenfalls von Wechsler isolirt worden ist, ohne dass die Natur dieses Körpers durch Analysen sichergestellt worden wäre.

Im Nachstehenden theile ich die Darstellung und Analysen einiger neuen Halogenverbindungen mit. Obgleich seit den Untersuchungen von Tahara[2] und Gregor[3] die Constitution des Resacetophenons ermittelt erscheint ($OH : OH : CO—CH_3 = 1 : 3 : 4$), so dass die Bestimmung des Ortes für das in den Benzolkern eingetretene Halogenatom wesentlich vereinfacht ist (2, 5, 6), gelang es mir leider nicht, die Constitutionsfrage der von mir dargestellten Halogensubstitutionsproducte zu lösen. Mehrere Versuche, in der Absicht ausgeführt, das Halogenatom durch Alkyle su substituiren und dann durch Oxydation solcher Verbindungen zu structurbekannten Säuren zu gelangen, ergaben sämmtlich ein negatives Resultat, da ich grösstentheils

[1] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1894, S. 241.

[2] Berliner Berichte, 24, 2459.

[3] Monatshefte für Chemie, Juni-Heft, 1895.

Digitized by Google

nur unverändertes Halogenproduct der Reactionsmasse entziehen konnte, seltener zu braun gefärbten schmierigen Massen gelangte, aus denen sich aber kein analysenreines Product isoliren liess.

Als interessante Thatsache möge die Darstellung zweier verschiedener, aber isomerer Dibromdiäthylresacetophenone erwähnt werden, je nachdem ich das Diäthylresacetophenon bromirt oder das Dibromresacetophenon äthylirt habe.

Es ist zwar bekannt, dass die Verschiedenheit der Reihenfolge der Substituirung Isomerien bedingt; in unserem Falle kann aber von einer absoluten Verschiedenheit der an die Stelle des Wasserstoffs im Benzolkern tretenden Gruppen nicht die Rede sein, da die Verschiedenheit in der Seitenkette, und zwar erst in demjenigen Theil derselben zu suchen ist, welche nicht direct an den Benzolkern angelagert sind.

In vorliegender Mittheilung werde ich nachstehende Halogensubstitutionsproducte beschreiben: ein Dichlorresacetophenon; zwei isomere Dibromdiäthylresacetophenone; ein Tribromdiäthylresacetophenon; ein Tribromresacetophenon und ein Monojodresacetophenon.

A. Chlorsubstitutionsproducte.

Dichlorresacetophenon.

Unterwirft man eine verdünnte Lösung von Resacetophenon in Essigsäure der Behandlung mit trockenem Chlorgas, so entsteht nach einiger Zeit ein in feinen glänzenden Nadeln schon in der Lösung selbst sich abscheidender Niederschlag, der sich bis zu einem gewissen Zeitpunkte des Chloreinleitens unter starker Erwärmung vermehrt, sodann rasch zu Boden fällt und nicht mehr zunimmt. Nach dem Erkalten des Inhaltes wurden die Krystalle durch Filtration von der überschüssigen Essigsäure getrennt, aus Eisessig und dann aus Benzol umkrystallisirt, bis sie den constanten Schmelzpunkt 195—196° zeigten. Beim Abdampfen des Filtrates auf dem Wasserbade schied sich noch eine grössere Menge des gebildeten Chlorproductes ab. Dieser Reactionskörper war, wie mehrere Analysen zeigten, ein inniges Gemenge von Mono- und Dichlor-

Digitized by Google

resacetophenon, die in sehr ähnlichen Krystallformen krystallisirten und sich überdies ganz gleich gegen Lösungsmittel verhielten. Zahlreiche Fractionen gaben bei der Analyse Zahlen, die einem Gemenge entsprachen. Schliesslich bekam ich bei der letzten Fraction so wenig Substanz, dass von einer Analyse eines eventuellen Monochlorproductes abgesehen werden musste. Der bei 195—196° schmelzende Körper erwies sich als ein Dichlorresacetophenon.

0·3065 *g* Substanz gaben, mit Calciumoxyd geglüht, bei nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·3995 *g* AgCl, entsprechend 0·0996 *g* Chlor.

0·4021 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxyd und vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0·6368 *g* CO_2 und 0·0986 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6Cl_2O_3$
H	2·71	2·76
C	43·17	43·43
Cl	32·49	32·06

Das Dichlorresacetophenon ist ein durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol weiss zu erhaltender Körper, unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol und Essigsäure. Sowohl mit concentrirter wässeriger, als auch alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, verharzte er unter Entwicklung eines eigenthümlichen Geruches.

B. Bromsubstitutionsproducte.

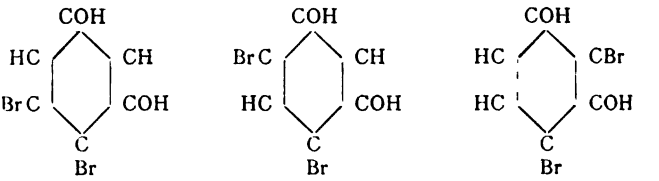
Versuche zur Darstellung von Monobromresacetophenon.

Da durch directe Bromirung des Resacetophenons immer das Dibromproduct entsteht, und zwar selbst unter verschiedenen Bedingungen (in Eisessig, in Schwefelkohlenstoff, in Äther), so dachte ich daran, das Monobromresacetophenon auf indirectem Wege darzustellen. Hiezu boten mir die Arbeiten Zehenter's[1] werthvolle Anhaltspunkte.

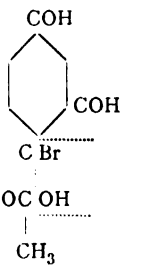
[1] Zehenter, Monatshefte für Chemie, 1887, S. 293.

Digitized by Google

Durch eine Reihe von Versuchen ist sichergestellt, dass das Wasserstoffatom 4, wofern man den beiden Hydroxylgruppen des Resorcins die Stellung 1 und 3 einräumt, das reactionsfähigste ist unter den noch restirenden Wasserstoffatomen. Dieses Wasserstoffatom 4 ist es auch, welches, wie Gregor's[1] Untersuchung lehrt, bei Überführung des Resorcins in Resacetophenon durch das Acetylradical substituirt wird. Man dürfte kaum fehl gehen, wenn man annimmt, dass eines der beiden Bromatome des Dibromresorcins Zehenter's in die Stelle des Wasserstoffatoms 4 eingetreten ist, so dass letzterer Verbindung eine der nachstehenden Formeln genügen könnte:



Wofern nun das die Stelle 4 einnehmende Bromatom ebenso leicht als das entsprechende Wasserstoffatom durch Acetyl substituirbar wäre, so könnte nur unter Abspaltung von unterbromiger Säure die Bildung eines Monobromresacetophenons erfolgen:



Die Acetylirung des Dibromresorcins, in ähnlicher Weise ausgeführt, wie Resorcin in Resacetophenon übergeführt wurde, verlief resultatlos; ich konnte nur unverändertes Dibromresorcin wiedergewinnen. Nach dem Erkalten des Reactionsgemisches wurde mit Wasser im Überschuss versetzt, die Essigsäure mit Natriumcarbonat neutralisirt und die Flüssigkeit, ohne

[1] Gregor, Monatshefte für Chemie, Juni-Heft, 1895.

Digitized by Google

vom ausgeschiedenen Zinkcarbonat abzufiltriren, mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand, aus Wasser umkrystallisirt, hatte den Schmelzpunkt 116—117° und gab bei der Brombestimmung die für die unveränderte Substanz giltige Percentzahl:

0·2441 *g* Substanz gab, mit Calciumoxyd geglüht und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·3352 *g* AgBr, entsprechend 0·1426 *g* Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2Br_2(OH)_2$
Br	59·07	59·70

Daraus folgt, dass unter diesen Bedingungen eine Substituirung des in Rede stehenden Bromatoms durch das Acetylradical nicht stattfindet.

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung des Monobromresacetophenons liegt nun in der Überführung des Monobromresorcins Zehenter's in das Resacetophenon; hier ist das charakteristische Wasserstoffatom 4 noch erhalten. Zehenter stellt nämlich sein Monobromresorcin aus der Monobromresorcylsäure durch Kochen mit Wasser dar, wobei die Kohlensäure der Carboxylgruppe abgespalten wird. Die Monobromresorcylsäure wird erhalten durch Bromirung der β-Resorcylsäure, deren Carboxylgruppe die Stelle des Wasserstoffs 4 einnimmt. Dieser Zusammenhang lässt darüber keinen Zweifel, dass Zehenter's Monobromresorcin das Wasserstoffatom 4 intact enthält.

Nachdem ich genau, entsprechend den Angaben Zehenter's, das Monobromresorcin dargestellt habe und seine Acetylirung nach Nencki und Sieber[1] versuchte, bekam ich ein flüssiges Reactionsproduct, das auch in der Winterkälte nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Währenddem nun dem Monobromresorcin eine dem Resorcin ähnliche blaue Eisenreaction eigen ist, reagirte das Acetylirungsproduct mit Eisen-

[1] Journal für praktische Chemie, N. F., 23, S. 147.

Digitized by Google

chlorid rothbraun, ähnlich dem Resacetophenon. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass mein flüssiges Product das Monobromresacetophenon, wenn auch nicht in reiner Form, darstellt. Die bisherigen Reinigungsmethoden führten aber sämmtlich zu Producten, deren Analyse sich zwar dem Monobromresacetophenon nähert, die aber doch noch als erheblich verunreinigt hingestellt werden müssen.

Dibromdiäthylresacetophenone.

α-Dibromdiäthylresacetophenon.

Das Wechsler'sche Dibromresacetophenon wurde in der bei der Äthylirung des Resacetophenons[1] angegebenen Weise äthylirt. Nach völliger Erreichung des Neutralisationspunktes der alkoholischen Lösung wurde das Reactionsgemisch in Wasser aufgenommen und mit Äther erschöpft. Nachdem die ätherische Lösung zur Entfernung eines eventuell gebildeten Monoäthylproductes einigemale mit verdünnter wässeriger Kalilauge gewaschen war, wurde der Äther auf dem Wasserbade abgedunstet. Nach völliger Vertreibung des Äthers verblieb ein gelblich-weisser Rückstand, der, einigemale aus Essigsäure umkrystallisirt, bei 51—52° schmolz. Die Analyse ergab ein Dibromdiäthylresacetophenon.

0·4001 *g* Substanz gab beim Glühen mit Kalkoxyd und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·4083 *g* AgBr, entsprechend 0·1737 *g* Brom. Die Äthoxylbestimmung nach Zeisel ergab aus 0·2516 *g* Substanz 0·3257 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4OBr_2(OC_2H_5)_2$
Br	43·42	43·71
OC_2H_5 ...	24·80	24·59

Das Diäthyldibromresacetophenon ist in Wasser unlöslich und wird von Eisenchlorid nicht gefärbt, löslich in Benzol

[1] Monatshefte für Chemie, 1894, S. 241.

Digitized by Google

concentrirter Essigsäure und Alkohol, und wird aus letzterem durch Wasser rein weiss gefällt.

β-Dibromdiäthylresacetophenon.

Von vorneherein war kaum anzunehmen, dass der Versuch, das Diäthylproduct zu bromiren, zu einem anderen als dem vorbesprochenen Körper führen könnte; es bildet sich aber merkwürdigerweise ein isomeres und nicht ein identisches Product.

Bromirt man das Diäthylresacetophenon in essigsaurer Lösung, so bildet sich grösstentheils ein Tribromid, nebenbei wahrscheinlich in sehr geringer Menge auch ein Dibromid, dessen Isolirung jedoch grosse Schwierigkeiten bietet. Dafür geht die Bildung des Dibromids in Schwefelkohlenstofflösung glatt vor sich. Vermischt man eine Lösung von Diäthylresacetophenon in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff im Molecularverhältnisse 1:4 unter Wasserkühlung, so scheidet sich sofort unter Entfärbung des Reactionsgemisches ein kleinkrystallinischer Körper ab. Nachdem rasch abfiltrirt war, wurde der Körper in Alkohol gelöst und mit Wasser als ein krystallinisches weisses Pulver gefällt. Aus der 150 fachen Menge Schwefelkohlenstoff krystallisirt der Körper in grossen, schönen, quadratischen Krystallen; sein Schmelzpunkt liegt bei 124°. Aus Essigsäure krystallisirt er in bei 127 bis 129° (nicht scharf) schmelzenden abgestumpften Nadeln. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·0935 *g* Substanz gaben, mit Kalkoxyd geglüht und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat, 0·094 *g* AgBr, entsprechend 0·0403 *g* Brom. Äthoxylbestimmung nach Zeisel ergab aus 0·3881 *g* Substanz 0·4860 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4OBr_2(OC_2H_5)_2$
Br	43·13	43·71
OC_2H_5 ...	23·98	24·59

Digitized by Google

Die grosse Differenz im Schmelzpunkte der beiden Diäthyldibromresacetophenone machen die Verschiedenheit derselben zweifellos. Höchstwahrscheinlich dürfte die Isomerie dieser beiden Dibromide in der verschiedenen Stellung der Bromatome im Benzolkern ihren Grund haben. Ob diese Vermuthung richtig ist, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.[1]

Tribromdiäthylresacetophenon.

Nimmt man die Bromirung des Diäthylresacetophenons statt in Schwefelkohlenstofflösung in Essigsäurelösung vor, so bildet sich hauptsächlich das Tribromproduct, und zwar selbst dann, wenn nur so viel Brom in Anwendung kommt, als die Bildung des Dibromproductes erfordert. Die sich hiebei abscheidende Krystallmasse erwies sich, wie mehrere Analysen, von deren Wiedergabe ich hier absehen zu dürfen glaube, lehrten, als nicht einheitlich; erst durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus Eisessig konnte eine in wohlausgebildeten Formen krystallisirende Substanz erhalten werden, die bei der Analyse auf das Tribromdiäthylresacetophenon stimmende Zahlen ergab:

0·2399 *g* Substanz gab beim Glühen mit Calciumoxyd und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·3014 *g* AgBr, ent-

[1] Wenn die Verschiedenheit der beiden Dibromdiäthylresacetophenone durch die Stellung der Bromatome im Benzolkern bedingt ist, so müssen nach Abspaltung der Äthoxylgruppen verschiedene Dibromresacetophenone resultiren. Der Versuch, das β-Diäthyldibromresacetophenon zu entoxyliren, gab mir jedoch leider kein brauchbares Resultat. Je 3 *g* des Diäthyldibromresacetophenons vom Schmelzpunkte 127—129° wurden mit 10 *g* Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1·7 1½ Stunden lang im Glycerinbade am Rückflusskühler erwärmt. Nachdem das überschüssige Jod mit schwefeliger Säure gebunden und dann sowohl die überschüssige Jodwasserstoff-, als auch die überschüssige schwefelige Säure mit Natriumcarbonat abgesättigt wurden, habe ich die Flüssigkeit mit Äther erschöpft. Nach dem Verdunsten des Äthers verblieb eine geringe Menge eines bräunlichen Körpers, der sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol unter Zusatz von Thierkohle weiss erhalten liess. Sein Schmelzpunkt liegt bei 75—77°. Dieser Körper erwies sich aber bei der qualitativen Untersuchung als halogenfrei und gab in mit Wasser verdünnter alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine tief dunkelbraune Färbung. Da ferner die Ausbeuten sehr schlecht waren, konnte zu einer genauen Untersuchung dieses Körpers nicht geschritten werden.

Digitized by Google

sprechend 0·1282 *g* Brom. Die Äthoxylbestimmung nach Zeisel ergab aus 0·4360 *g* Substanz 0·4310 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_3Br_3O(OC_2H_5)_2$
Br	53·42	53·93
OC_2H_5 ...	18·96	20·22[1]

Das Tribromdiäthylresacetophenon ist ein gelblichweisser, aus Eisessig sehr gut krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 132—133°, löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar. Mit Eisenchlorid gibt er keine Farbenreaction.

Tribromresacetophenon.

Bromirt man eine concentrirte Resacetophenon-Eisessiglösung mit elementarem überschüssigen Brom, so scheidet sich sofort ein zusammengeballter dunkelbrauner Krystallkuchen ab. Aus Eisessig umkrystallisirt erhält man kleine hellgelbe Kryställchen vom Schmelzpunkt 112—113°. Die Analyse ergab Zahlen, stimmend auf ein Tribromresacetophenon.

---

[1] Die nicht besonders gute Übereinstimmung der Äthoxylzahl lässt sich auf folgenden Umstand zurückführen. Bei der öfteren fractionirten Krystallisation konnte ein Körper vom constanten Schmelzpunkt 89—91° isolirt werden, der nach der Brombestimmung als ein Tribromdiäthylresorcin anzusprechen wäre. Ob thatsächlich bei der früheren Äthylirung und Behandlung mit alkoholischem Kali eine theilweise Abspaltung der Acetylgruppe stattfand, konnte mit Sicherheit nicht entschieden werden, weil die geringe Menge der Substanz nur eine Brombestimmung und nicht auch eine Äthoxylbestimmung gestattete.

0·1914 *g* Substanz gab beim Glühen mit Calciumoxyd und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·2672 *g* Bromsilber, entsprechend 0·1137 *g* Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HBr_3(OC_2H_5)_2$
Brom	59·40	59·55.

Digitized by Google

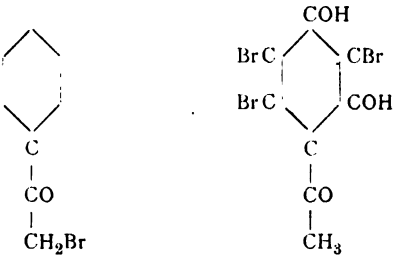
I. 0·4381 *g* Substanz gab mit Kupferoxyd und vorgelegter Silberspirale verbrannt 0·3941 *g* Kohlensäure und 0·0495 *g* Wasser.

II. 0·3455 *g* Substanz gab mit Calciumoxyd geglüht und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·5042 *g* Bromsilber, entsprechend 0·2145 *g* Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5Br_3O_3$
C	24·49	24·67
H	1·23	1·28
Br	62·08	61·96

Ob dem Körper die Constitutionsformel:



zukommt oder nicht, wage ich nicht zu entscheiden. Die leichte Abspaltbarkeit von Brom bei längerem Stehen, sowohl im Lichte als auch im Dunkeln, sowie sein Verhalten gegen verdünnte alkoholische Kalilauge, wobei sich eine schwarze, schmierige Masse abscheidet und Bromoformgeruch auftritt, sprechen vielleicht dafür, dass ein Bromatom nicht in den Kern eingetreten ist. Bei der Äthylirung dieses Tribromproductes erhielt ich ein tief dunkel gefärbtes, selbst nach langem Stehen nicht erstarrendes Öl, welches bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung siedete.

C. Jodsubstitutionsproducte.

Monojodresacetophenon.

Elementares Jod wirkt selbst in der Wärme auf eine concentrirte Resacetophenon-Eisessiglösung nicht ein. Trotzdem

Digitized by Google

gelang es mir, ein Jodsubstitutionsproduct darzustellen, als ich das Jod im status nascendi zur Reaction brachte. Ich verwendete die möglichst concentrirte wässerige Lösung von Kaliumjodid und Kaliumjodat im Verhältniss von 5 Molekülen auf 1 Molekül, so zwar, dass einem Molekül Resacetophenon 4 Atome Jod im status nascendi entsprachen. Die wässerige Kaliumjodat-Jodidlösung wurde unter beständigem Umrühren allmälig in die Resacetophenon-Eisessiglösung eingetragen. Zuerst schied sich ein Salz ab — Kaliumacetat — dann fiel ein gelblich amorphes Pulver nieder. Wird ein Überschuss der Jodsalzlösung angewendet, so scheidet sich, nachdem sich bereits das Jodid des Resacetophenons gebildet hat, freies Jod ab, von welchem dann die Trennung und Reinigung ziemlich schwierig ist. Nach dem Abfiltriren von der Flüssigkeit wurde der Körper auf dem Filter mit schwacher Natriumcarbonatlösung gewaschen. Darauf in Äther aufgenommen, verblieb nach Verjagung des Äthers eine gelblich gefärbte Krystallmasse, die ein Gemenge von unzersetztem Resacetophenon und dem gebildeten Jodid war. Nach öfterer fractionirter Krystallisation aus Benzol verblieb das reine Monojodresacetophenon vom Schmelzpunkt 158 bis 159°.

0·2817 *g* Substanz gab beim Glühen mit Calciumoxyd und nachheriger Behandlung mit Silbernitrat 0·2401 *g* Jodsilber entsprechend 0·1297 *g* Jod.

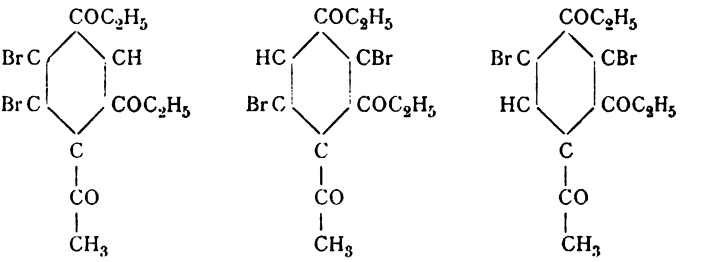
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7JO_3$
Jod	46·04	45·68

Das Monojodresacetophenon ist ein gelblich weisser, aus Benzol in schimmernden Blättchen krystallisirender Körper, der in Wasser unlöslich, in Alkohol und Essigsäure löslich ist. Mit Eisenchlorid gibt er die charakteristische Färbung und ist durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure in ein jodhältiges Nitroproduct überführbar.

Digitized by Google

Vorstehend beschriebenes, vorzugsweise experimentelles Material enthält bloss die interessante Thatsache der Isomerie der beiden Diäthyldibromresacetophenone. Unter der Voraussetzung der Richtigkeit der heute geltenden Benzoltheorie und der wahrscheinlichen Annahme, dass die Bromatome in den Benzolkern und nicht in die Seitenketten eingetreten sind, sind theoretisch drei Isomere möglich:



Welche Structurformeln den von mir dargestellten Producten zukommen, ist zur Zeit unmöglich zu beantworten, weil die Constitution der Halogenderivate des Resacetophenons selbst nicht bekannt ist und weil überdies die Entalkylirung des Diäthylresacetophenons nicht gelang.

Bei der Acetylirung des Diäthyläthers des Resorcins mittelst Acetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhielten A. Claus und M. Huth[1] ein Diäthylresacetophenon, das von dem durch Äthylirung des Nencki-Siebert'schen Resacetophenons gewonnenem Producte verschieden ist, und aus welchem sie durch Entalkylirung ein Isomeres des Nencki-Siebert'schen Resacetophenons isolirt zu haben berichten. Über das Nähere ihrer Entalkylirungsmethode geben sie nichts an; man kann jedoch aus ihrer Bemerkung, die vollständige Entalkylirung des fertig gebildeten Diäthylresacetophenons sei nicht gelungen, entnehmen, dass sie ebenfalls auf Schwierigkeiten gestossen sind. Sollte auch in der Folge ihre Entalkylirungsmethode die entsprechende Verbesserung erfahren, so glaube ich doch, dass sie zur Lösung von Constitutionsproblemen sich kaum einwandfrei verwenden

[1] Journal für prakt. Chemie, N. F. 59, S. 39 u. ff.

Digitized by Google

lassen dürfte. Offenbar finden bei dieser Operation Atomumlagerungen innerhalb des Benzolkernes statt, denn sonst wäre nicht einzusehen, warum das Diäthylproduct des Nencki-Siebert'schen Resacetophenons mit dem durch Acetylirung des Diäthylresorcins nach der Claus'schen Methode entstandenem Product identisch sei.

Ich gedenke zur Vervollständigung der Reihenfolge der Substituenten das Dibromäthylresorcin zu acetyliren; einschlägige Untersuchungen behalte ich mir für die nächste Zeit vor.

Digitized by Google

Zur Kenntniss der Rapinsäure

von

Dr. **Julius Zellner.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie des weil. Prof. Benedikt an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Vor einigen Jahren haben Reimer und Will[1] eine Abhandlung über die Bestandtheile des Rüböls veröffentlicht und in derselben der flüssigen Fettsäure des Rüböls, der sogenannten Rapinsäure, die Formel $C_{18}H_{34}O_3$ vindicirt, wonach dieselbe als ein Isomeres der Ricinolsäure anzusehen wäre. Da seitdem die beiden Autoren nichts weiter darüber bekannt gemacht haben, so habe ich auf Anregung Professor Benedikt's das Studium der Rapinsäure wieder aufgegriffen, hauptsächlich um über die Beschaffenheit des dritten Sauerstoffatomes Aufschluss zu erhalten. Denn, da die Säure sich nicht acetyliren lässt, kann dasselbe kein Hydroxylsauerstoff sein, und die Annahme, dass eine gesättigte Ketosäure, für welche die gleiche Formel möglich wäre, vorliege, wird in Anbetracht der Additionsfähigkeit der Säure, sowie des Umstandes, dass Phenylhydrazin nicht einwirkt, hinfällig.

Ich habe zunächst die Reduction der Rapinsäure in Angriff genommen. Zu diesem Zwecke wurde Rapinsäure nach der Vorschrift von Reimer und Will (s. o.) hergestellt und auf diese Jodphosphor in ähnlicher Weise einwirken gelassen, wie dies seinerzeit Saytzeff[2] bei der Ölsäure gethan hat. Auf 10 *g* frisch bereiteten Jodphosphor (PJ_3) wurden 20 *g* der Säure

[1] Berl. Ber., 20, 2385.

[2] Journal für prakt. Chemie, *33*, 308, *35*, 369.

Digitized by Google

gegossen, etwa 10 *g* Wasser hinzugefügt und unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Dies wurde unter zeitweiligem Zusatz von Jod und etwas gelbem Phosphor so lange fortgesetzt, bis die Hübl'sche Jodzahl auf ein Minimum herabgegangen war.

Alsdann lässt man erkalten, fügt zu dem Kolbeninhalt Äther und wässerige schweflige Säure, schüttelt gut aus, bis alles Jod verschwunden ist, trennt die ätherische Lösung, filtrirt dieselbe und vertreibt den Äther. Von Feuchtigkeit wird die Säure durch längeres Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure befreit. Stärkeres Erwärmen verträgt dieselbe nicht.

Die Säure stellt ein dickes, dunkelgelbes Öl dar. Das Baryum-, Zink- und Bleisalz sind gallertig-amorph. Das ebenfalls amorphe Calciumsalz wird in Form eines festen körnigen Niederschlages erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer alkoholisch-ammoniakalischen Chlorcalciumlösung fällt. Da dieses Kalksalz sich nicht umkrystallisiren lässt, konnten auch nur annähernde Zahlen erhalten werden.

1·086 *g* Substanz gaben 0·160 *g* $CaSO_4$.
1·055 *g* Substanz gaben 0·5836 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{18}H_{34}JO_3)_2Ca$	Berechnet für $(C_{18}H_{34}JO_2)_3Ca$
Ca	4·33	4·44	4·65
J	29·88	28·53	29·60

Um den Ersatz des Jodes durch Wasserstoff zu bewirken, wurde nun die jodhältige Säure mit nascirendem Wasserstoff behandelt. Zu diesem Zweck erhitzt man die Säure in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure 5—6 Stunden lang, filtrirt heiss vom ungelöst gebliebenen Zink ab, versetzt mit ziemlich viel Wasser und lässt erkalten. Das Reductionsproduct scheidet sich als fester, gelblich-weisser Kuchen an der Oberfläche ab. Derselbe wird abgehoben, mit Filtrirpapier getrocknet und zwei- bis dreimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure zeigt dann den Schmelzpunkt 69°.

Digitized by Google

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0·2468 *g* Substanz lieferten 0·2799 *g* Wasser und 0·6856 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
C.....	75·76	76·05
H.....	12·60	12·67

Daraus ergibt sich zur Evidenz, dass die gebildete Säure nichts anderes als Stearinsäure ist.

Zum Überfluss wurde das Bleisalz nach Gmelin (Lehrbuch, S. 1385) dargestellt und der Bleigehalt durch Abrauchen mit Salpeter- und Schwefelsäure bestimmt.

0·689 *g* Substanz gaben 0·2666 *g* $PbSO_4$ (= 0·1819 *g* Pb).

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet
26·40	26·67

Die Reduction geht glatt von statten. Man erhält aus 26 *g* Rapinsäure direct 18 *g* analysenreine Stearinsäure, wobei die in der alkoholischen Lösung und in den Mutterlaugen befindlichen Mengen ganz vernachlässigt wurden. Aus dem Umstande, dass die Rapinsäure bei der Reduction Stearinsäure liefert, wäre zu schliessen, dass der dritte Sauerstoff, falls er wirklich vorhanden ist, durch Jodwasserstoff eliminirbar wäre, was jedoch den eingangs erwähnten Thatsachen widerspricht. Ich habe deshalb, obwohl Reimer und Will (l. c.) eine grosse Zahl von Analysen des rapinsauren Zinkes gemacht haben, doch die Analyse dieses Salzes wiederholt. Um ein völlig reines Product zu erhalten, wurde die durch Extraction mit Äther gewonnene Krystallisation abermals mit diesem Lösungsmittel behandelt, wobei ein nicht unerheblicher Rückstand blieb, und erst der Verdampfungsrückstand dieser zweiten Extraction mit hochgradigem Alkohol ausgekocht. Das so erhaltene Zinksalz wurde noch dreimal aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann

Digitized by Google

ungefähr den von Will und Reimer angegebenen Schmelzpunkt. Derselbe ist jedoch nicht scharf.

Die Analyse führte zu Zahlen, welche von den bisher publicirten erheblich abweichen und den für einen Körper von der Zusammensetzung $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$ geforderten entsprechen.

0·2896 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·2748 *g* Wasser und 0·7348 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$	Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Zn$
C.....	69·12	68·89	65·55
H	10·64	10·52	10·02

Dieses analysirte Zinksalz wurde nun nochmals umkrystallisirt und abermals der Elementaranalyse unterworfen, um durch die Constanz der Zahlen eine Garantie für die Reinheit des Productes zu gewinnen. Die dabei erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

0·2068 *g* Substanz gaben 0·1952 *g* Wasser und 0·5253 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C.....	69·27	68·89
H	10·48	10·52

Die Zinkbestimmung nach dem Verfahren von Reimer und Will ergab:

0·855 *g* Substanz gaben 0·1317 *g* ZnS (= 0·0868 *g* Zn).

	Gefunden	Berechnet
Zn.....	10·15	10·36

Die Differenzen in den Kohlenstoffzahlen sind so gross, dass man wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen kann, dass das Zinksalz der Formel $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$ und nicht der bisher angenommenen in seiner Zusammensetzung entspricht.

Digitized by Google

Da das Rüböl nach Will und Reimer aus den Glyceriden der Behensäure, Erucasäure und Rapinsäure besteht, so müsste sich ein höherer Kohlenstoffgehalt der zuletzt genannten Säure auch in den Kohlenstoffzahlen des Rüböls selbst aussprechen. Es liefern nämlich theoretisch die obigen drei Glyceride folgende Zahlen:

	C	H
Glycerid der Behensäure $(C_{22}H_{43}O_2)_3C_3H_5$	78·26%	12·66%
» » Erucasäure $(C_{22}H_{41}O_2)_3C_3H_5$	78·71	12·17
» » Rapinsäure (alte Formel) $(C_{18}H_{33}O_3)_3C_3H_5$	73·30	11·15
» » » (neue Formel) $C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_5$	77·37	11·76

Es könnte demnach das Rüböl, wenn es wirklich nur aus den Glyceriden obiger drei Säuren besteht, keine niedrigeren Zahlen geben als 77·37% C und 11·76% H, falls man der Rapinsäure die Formel $C_{18}H_{34}O_2$ zuschreibt. Die Analyse ergab nun folgende Zahlen:

0·2982 *g* Rüböl gaben 0·295 *g* Wasser und 0·836 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnetes Minimum
C.....	76·45	77·37
H	10·98	11·76

Diese Zahlen sind nun allerdings zu niedrig. Doch dürfte die Analyse eines so complexen Körpers, wie es das Rüböl ist, wohl nicht schwer ins Gewicht fallen.

Jedesfalls ist die Rapinsäure, wenn ihr auch, wie wir nachgewiesen zu haben glauben, die Formel $C_{18}H_{34}O_2$ zukommt, nicht identisch mit der gewöhnlichen Ölsäure, da sie, wie Reimer und Will nachgewiesen haben, die Elaidinreaction nicht zeigt.

Es müsste nunmehr, um den Ort der Doppelbindung aufzufinden, die Reaction, welche schmelzendes Kali mit der Säure gibt, und welche die oben genannten Autoren auch bereits durchgeführt haben, einem näheren Studium unterworfen werden.

Digitized by Google

Über den Chininsäureester und dessen Überführung in *p*-Oxykynurin

von

Friedrich Hirsch.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Anschliessend an die Untersuchungen über die Ester der Pyridin- und Chinolincarbonsäuren, welche im hiesigen Laboratorium von H. Meyer,[1] F. Wenzel,[2] Felix Pollak[3] und S. Blumenfeld[4] ausgeführt wurden, habe ich versucht, den Chininsäureester darzustellen, um diesen in das Amid zu verwandeln und durch den Abbau des letzteren zum *p*-Oxykynurin zu gelangen.

Die Versuche, über deren Resultat ich in den nachfolgenden Blättern berichten will, haben in der That gezeigt, dass die einzelnen Reactionen in ziemlich glatter Weise verlaufen, und ich will gleich damit beginnen, eine verlässliche Vorschrift zu geben, durch welche der

Chininsäureäthylester

leicht zu gewinnen ist.

Die Chininsäure, welche ich zu meinen Versuchen verwendete, stellte ich nach der von Skraup[5] angegebenen Methode dar und wich von seinen Vorschriften nur insofern ab, als nach beendeter Oxydation die Ausfällung nicht mit

---

[1] M. 15, 164.
[2] M. 15, 453.
[3] M. 16, 45.
[4] M. 16, 693.
[5] M. 2, 589.

Digitized by Google

Ätzbaryt, sondern mit Ammoniak vorgenommen wurde. Die vom Chromhydroxyd abfiltrirte Lösung scheidet beim Eindampfen in ähnlicher Weise, wie dies bei der Cinchoninsäure beobachtet wurde, die Chininsäure ab.

Am zweckmässigsten erscheint es, je 20 *g* völlig reiner, zur Gewichtsconstanz getrockneter Säure in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols zu lösen und in der Hitze solange Chlorwasserstoff einzuleiten, bis derselbe unabsorbirt entweicht. Dabei tritt allmälig Lösung der Säure ein; es erscheint zweckmässig, nach der Sättigung mit Chlorwasserstoff die Lösung 12 Stunden stehen zu lassen und hierauf abermals unter Erwärmen Salzsäuregas einzuleiten. Zur Entfernung des Überschusses an Alkohol und Salzsäure wurde die Lösung im Vacuum abdestillirt; dabei hinterbleibt eine gelb gefärbte, krystallinische Masse, die mit Benzol überschichtet und mit der entsprechenden Menge einer gesättigten Natriumcarbonatlösung versetzt wurde.

Durch wiederholtes Schütteln mit Benzol gelingt es leicht, den Chininsäureester der Flüssigkeit zu entziehen. Nach dem Verjagen des Benzols erhält man eine schwach gelblich gefärbte, dickliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen strahlig-krystallinisch erstarrt. Diese Masse wird von Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin leicht in Lösung gebracht; selbst ganz verdünnte Lösungen zeigen eine deutliche Fluorescenz, die alkoholische Lösung eine blaue, die Lösung in Benzol eine blauviolette. Beim Abdunsten scheiden die Lösungen den Chininsäureester in haarfeinen, langen, seideglänzenden Nadeln aus. Zur Reinigung wurde die Rohkrystallisation in Benzol gelöst, die Lösung mit getrockneter Thierkohle entfärbt, hierauf etwas concentrirt und etwa mit einem gleichen Volum Ligroin versetzt. Beim Stehen scheidet sich der Ester in farblosen Nadeln ab, die den Schmelzpunkt von 69° (uncorr.) zeigen. Dieser Schmelzpunkt hat sich auch durch weiteres Umkrystallisiren nicht geändert. Der Chininsäureäthylester ist in Wasser so gut wie unlöslich und wird auch bei längerer Einwirkung des letzteren kaum verseift. Die Bildung des Esters erfolgt in quantitativer Hinsicht in sehr günstiger Weise; ich habe wiederholt 85—90% der theoretischen Ausbeute erzielt.

Digitized by Google

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz gaben mit der Formel $C_9H_5(OCH_3)N.COOC_2H_5$ übereinstimmende Werthe.

I. 0·188 *g* Substanz gaben 0·46645 *g* Kohlensäure und 0·0916 *g* Wasser.
II. 0·2305 *g* Substanz gaben bei 22°5 C. und 731·1 *mm* Luftdruck 12·5 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	67·53	67·66	—
H	5·63	5·40	—
N	6·06	—	6·21

Bei der nach der Methode von Zeisel durchgeführten Äthoxylbestimmung wird selbstverständlich gleichzeitig das Methyl der Methoxylgruppe als Jodmethyl abgespalten; daher entspricht die Hälfte des erhaltenen Jodsilbers dem Methoxyl, während die andere Hälfte auf Äthoxyl gerechnet wurde.

0·2397 *g* Substanz gaben 0·5010 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	13·42	13·80
C_2H_5O	19·48	20·01

Äthylesterchlorhydrat. Der Äthylester der Chininsäure gibt gut krystallisirte Verbindungen mit Säuren und liefert auch eine Reihe von Doppelverbindungen. Zur genaueren Charakterisirung habe ich das Chlorhydrat dargestellt. Derselbe wird durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Esters mit nicht allzuviel concentrirter Salzsäure dargestellt. Beim Abdunsten der Lösung im Vacuum scheidet sich die Verbindung in platten Nadeln ab, die einen ziemlich lebhaften Glanz und eine schwefelgelbe Farbe besitzen. Die Verbindung ist in Alkohol löslich und lässt sich ohne Verlust aus demselben umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats liegt bei 160° (uncorr.), wobei Dunkelfärbung und

Digitized by Google

Zersetzung eintritt. Die Analysen dieser wasserfreien, im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergaben Werthe, die mit den aus der Formel $C_9H_5(OCH_3)NCOOC_2H_5 . HCl$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·2173 *g* Substanz gaben 0·4636 *g* Kohlensäure und 0·0999 *g* Wasser.
II. 0·1905 *g* Substanz gaben 0·1038 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	58·32	58·19	—
H	5·23	5·11	—
Cl	13·28	—	13·49

Die Methäthoxylbestimmung ergab:

0·2059 *g* Substanz gaben 0·3680 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	11·59	11·79
C_2H_5O	16·82	17·11

Chloroplatinat. Wird eine Lösung des Chininsäureesters in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, so scheiden sich schwere, ölige, dunkelgefärbte Tropfen ab, die indess schon nach ganz kurzer Zeit zu einer aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehenden Masse erstarren. Die aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirte Verbindung besitzt eine orangerothe Farbe und schmilzt bei 228° unter totaler Zersetzung. Die Platin- und Chlorbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz zeigen, dass die Verbindung nach der Formel $2(C_9H_5(OCH_3)NCOOC_2H_5 + HCl) + PtCl_4$ zusammengesetzt ist.

I. 0·239 *g* Substanz gaben 0·0532 *g* Platin.
II. 0·4105 *g* Substanz gaben 0·3987 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Pt	22·30	22·26	—
Cl	24·44	—	24·02

Digitized by Google

Die luft- und vacuumtrockene Verbindung enthält, wie die betreffende Bestimmung zeigte, 2 Moleküle Krystallwasser.

0·248 *g* Substanz verloren bei 100° C. 0·009 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3·97	3·63

Aus dem Chininsäureester habe ich nun zunächst das

Chininsäureamid

dargestellt. Zu diesem Ende wurden je 5 *g* Chininsäureäthylester mit etwa 15 cm^3 einer concentrirten alkoholischen Ammoniaklösung (durch Sättigen von Alkohol mit Ammoniak bei —10° hergestellt) in zugeschmolzenen Röhren während 24 Stunden auf circa 100° erhitzt. Nach dieser Zeit ist der Ester nahezu quantitativ in das Amid verwandelt. Dasselbe kann leicht gewonnen werden, wenn nach beendeter Einwirkung der Inhalt der Röhren in Alkohol aufgenommen, die Lösung im Vacuum zur Trockene gebracht und der Trockenstand mit Benzol extrahirt wird. Benzol löst das Amid nicht, während der noch unzersetzt in der Masse vorhandene Chininsäureäthylester von diesem Lösungsmittel leicht aufgenommen wird. Nach der Extraction zeigt das Amid noch eine bräunlichgelbe Farbe. Man löst dasselbe am zweckmässigsten in Essigäther und erhält durch Behandlung mit Thierkohle nach dem Verjagen des Lösungsmittels das Amid in seidenglänzenden, langen, farblosen Nadeln, die bei 197° C. schmelzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Das Chininsäureamid wird von Wasser und Äther schwer, leicht aber von Alkohol gelöst; Benzol und Ligroin nehmen die Verbindung nicht auf. Die Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben Werthe, aus welchen sich die Formel $C_9H_5(OCH_3)NCONH_2$ ableitet.

I. 0·1805 *g* Substanz gaben 0·4305 *g* Kohlensäure und 0·0809 *g* Wasser.
II. 0·117 *g* Substanz gaben bei 18° C. und 761·3 *mm* Luftdruck 14 cm^3 feuchten Stickstoff.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	65·35	65·04	—
H	4·95	4·99	—
N	13·86	—	14·17

Das Amid liefert auch mit Säuren Verbindungen. Ich habe zur genaueren Charakterisirung der Substanz und zur Verificirung der Formel die Salzsäureverbindung hergestellt und analysirt.

Chlorhydrat. Dasselbe wird durch Abdunsten einer alkoholischen, mit Salzsäure versetzten Lösung des Amids gewonnen. Bei hinreichender Concentration scheiden sich citronengelb gefärbte Krystallnadeln ab, die in Wasser und verdünnter Salzsäure leicht, schwierig in Alkohol löslich sind. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 244°. Die Salzsäureverbindung ist wasserfrei und ergab einen der Formel

$$C_9H_5(OCH_3)N.COONH_2.HCl$$

entsprechenden Chlorgehalt.

0·4847 *g* Substanz gaben 0·2805 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	14·89	14·32

Chloroplatinat. Wird die Lösung der Salzsäureverbindung des Chininsäureamids mit einer concentrirten Platinchloridlösung zusammengebracht, so fallen aus der Flüssigkeit kleine, glasglänzende, tafelförmige Krystalle aus, die monoklinen Habitus zu besitzen scheinen. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Die Chlor- und Platinbestimmung ergab Werthe, welche mit den aus der Formel $2[C_9H_5(OCH_3)NCONH_2.HCl]+PtCl_4$ gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

Digitized by Google

I. 0·17365 *g* Substanz gaben 0·04125 *g* Platin.
II. 0·45425 *g* Substanz gaben 0·473 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden
Pt..	23·95	23·76
Cl.....	26·25	25·76

Ich habe das Chininsäureamid, wie schon eingangs bemerkt, dargestellt, um dasselbe der Einwirkung von Kaliumhypobromit in der von A. W. Hoffmann[1] zuerst beschriebenen Weise zu unterwerfen und so zum

p-Methoxy-γ-Amidochinolin

zu gelangen. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt in einer circa 70procentigen Ausbeute, wenn man in analoger Weise, wie dies Wenzel[2] bei der Umwandlung des Cinchoninsäureamids gethan hat, verfährt und eine der Gleichung

$$C_9H_5(OCH_3)N.CONH_2+KOBr = C_9H_5(OCH_3)N.NH_2+KBr+CO_2$$

entsprechende Menge von Brom bei Gegenwart eines Überschusses an Ätzkali auf das Amid einwirken lässt.

Je 2 *g* Chininsäureamid werden mit 100 cm^3 einer Lösung, welche in 1 *l* 16 *g* Brom und 32 *g* KOH (80%) enthält, unter fortwährendem Umschütteln allmälig übergossen. Hiebei tritt Gasentwicklung auf und das Chininsäureamid wird schliesslich vollkommen gelöst. Die Lösung trübt sich bald und scheidet beim Erwärmen am Wasserbade, wobei sie sich gleichzeitig dunkelgelb färbt, feine Nadeln einer bromhältigen Verbindung ab. Die Menge, welche ich von derselben aus einer ziemlich bedeutenden Quantität von Chininsäureamid erhalten habe, war so gering, dass ich auf eine nähere Untersuchung nicht eingehen konnte. Sowie eine Vermehrung der Abscheidung dieser bromhältigen Verbindung nicht mehr zu beobachten ist, was in der Regel nach circa 15 Minuten der Fall war, wird rasch filtrirt.

---

[1] B. 14, 2725; 15, 407, 752; 17, 1407.
[2] M. 15, 453.

Digitized by Google

Die Lösung wird hierauf noch während einer halben Stunde am Wasserbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Salzsäure und Chloroform keine Bromreaction mehr zeigt. Nunmehr wird die Lösung in Eis eingestellt. Sehr bald trübt sich dieselbe milchig und scheidet reichliche Mengen einer lebhaft glitzernden, nadelförmig krystallisirenden Substanz ab. Diese Ausscheidung (*A*), welche unreines *p*-Methoxy-γ-Amidochinolin darstellt, wird abgesaugt und kann wegen ihrer Unlöslichkeit in kaltem Wasser so lange mit solchem gewaschen werden, bis das Filtrat (*B*) keine anorganischen Salze mehr enthält. Aus dem Filtrat (*B*) lässt sich durch Ausschütteln mit Benzol noch eine kleine Quantität *p*-Methoxyamidochinolin gewinnen.

Wird hierauf die Lösung im Vacuum zur Trockene abgedampft, so kann man dem Rückstande durch absoluten Alkohol eine lösliche Kaliverbindung entziehen; dieselbe erwies sich als chininsaures Kali. Demnach hat bei der Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das Chininsäureamid ein Theil desselben unter Abspaltung von Ammoniak, welches zu Stickstoff und Wasser verbrannt wurde, Verseifung erfahren.

Das Methoxyamidochinolin ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und lässt sich aus demselben gut umkrystallisiren. Schliesslich habe ich die Substanz noch aus Benzol, in welchem dieselbe in der Hitze löslich ist, umkrystallisirt und daraus in feinen weissen Nadeln von constantem, bei 120° liegenden Schmelzpunkt erhalten.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab Werthe, welche mit den aus der Formel $C_9H_5(OCH_3)N.NH_2$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·1645 *g* Substanz gaben 0·417 *g* Kohlensäure und 0·0875 *g* Wasser.
II. 0·16925 *g* Substanz gaben bei 18·5° C. und 731·5 *mm* Luftdruck 25·3 cm^3 feuchten Stickstoff.

in 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C	68·69	69·19	—
H	5·75	5·90	—
N	16·09	—	15·90

Digitized by Google

Eine Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·21425 *g* Substanz gaben 0·2875 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	17·82	17·75

Chlorhydrat. Das *p*-Methoxy-γ-Amidochinolin liefert ein gut krystallisirtes Chlorhydrat, welches durch Auflösen der Substanz in einem nicht allzugrossen Überschusse mässig concentrirter Salzsäure gewonnen wird. Beim allmäligen Abdampfen der Lösung im Vacuum bilden sich farblose, perlmutterglänzende Krystallschuppen, die im Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Nach dem Umkrystallisiren zeigt das Chlorhydrat einen bei 249° liegenden Schmelzpunkt; hiebei findet theilweise Zersetzung statt. Die Chlorbestimmung der wasserfreien, bei 100° getrockneten Verbindung ergab einen der Formel $C_9H_5(OCH_3)N.NH_2+HCl$ entsprechenden Werth.

0·23025 *g* Substanz gaben 0·1573 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	16·87	16·90

Chlorplatinat. Dieselbe bildet orangerothe Krystallplättchen, die bei 230° unter völliger Zersetzung schmelzen. Die Verbindung wird durch Wasser in ihre Componenten zerlegt und kann daher nur beim Abdunsten einer Lösung des Methoxyamidochinolins in ganz concentrirter Salzsäure durch Versetzen mit Platinchlorid erhalten werden. Die Chlor- und Platinbestimmung ergab Übereinstimmung mit den aus der Formel $2[C_9H_5(OCH_3)N.NH_2.HCl]+PtCl_4$ gerechneten Zahlen.

I. 0·2176 *g* Substanz gaben 0·05565 *g* Platin.
II. 0·3225 *g* Substanz gaben 0·3631 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt.....	25·72	25·58
Cl	28·20	27·78

Digitized by Google

P-Methoxy-γ-Chlorchinolin.

Aus dem *p*-Methoxy-γ-Amidochinolin lässt sich durch Einwirkung von Kaliumnitrit die entsprechende Diazoverbindung, ihrer ausserordentlichen Zersetzlichkeit wegen, nicht isoliren. Es verhält sich demnach die Substanz ebenso, wie das Amidopyridin, wie dies Marckwald[1] beobachtet hat, und wie das Amidochinolin, aus welchem Wenzel[2] ebenfalls die Diazoverbindung nicht gewinnen konnte.

Je 2 *g* Methoxyamidochinolin wurden in 40 *g* concentrirter Salzsäure gelöst und in die auf 0° abgekühlte Lösung unter fortwährendem Umschütteln allmälig eine Lösung von 1·2 *g* Kaliumnitrit (83%) in 40 *cm*³ Wasser eintropfen gelassen. Dabei färbt sich die Lösung intensiv purpurroth, und scheiden sich aus der Flüssigkeit vereinzelte gelb gefärbte Krystallnadeln ab. (Stellt man die Lösung in eine Kältemischung, so findet eine sehr reichliche Ausscheidung von Krystallen statt.) Diese Krystalle sind offenbar als die Diazoverbindung anzusehen, da sich, sowie die Flüssigkeit gewöhnliche Temperatur annimmt, sofort eine lebhafte Gasentwicklung einstellt und Zersetzung unter Auflösung der abgeschiedenen Krystalle erfolgt. Da ich trotz vieler vergeblicher Versuche die Diazoverbindung nicht isoliren konnte, habe ich, nachdem alles Kaliumnitrit eingetragen war, die Lösung rasch am Wasserbade erhitzt. Unter stürmischer Gasentwicklung findet Entfärbung der tief rothgefärbten Flüssigkeit statt. Sowie dieselbe hell weingelb geworden, lässt man erkalten und destillirt die Lösung im Vacuum ab. Der Destillationsrückstand löst sich leicht in Wasser und scheidet auf Zusatz eines Natriumcarbonats ölige, bald fest werdende Tropfen ab, welche in Äther aufgenommen wurden. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten das Methoxychlorchinolin als ölige, schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin lässt sich die Verbindung in lebhaft glänzenden, farblosen, kleinen Krystallnadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt 76°5 C. (uncorr.) zeigen.

[1] Bd. 27, 1317.

[2] M. 15, 453.

Digitized by Google

Die Analysen gaben die mit der Formel $C_9H_5(OCH_3)NCl$ übereinstimmenden Werthe.

I. 0·20545 *g* Substanz gaben 0·46545 *g* Kohlensäure und 0·074 *g* Wasser.
II. 0·26765 *g* Substanz gaben 0·19285 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C	62·02	61·84	—
H	4·13	4·00	—
Cl.....	18·35	—	17·83

Die Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·2189 *g* Substanz gaben 0·27025 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O.....	16·02	16·26

Das *p*-Methoxy-γ-Chlorchinolin gibt salzartige Verbindungen. Ich habe zur näheren Charakterisirung das Chlorhydrat und die Golddoppelverbindung dargestellt.

Chlorhydrat. Das Methoxychlorchinolin ist in concentrirter Salzsäure ziemlich leicht löslich. Durch Abdunsten dieser Lösung erhält man ein lockeres Haufwerk glitzernder, farbloser, feiner Nadeln, die bei 191°, ohne Zersetzung zu erleiden, schmelzen. Die Chlorbestimmung lieferte einen mit der Formel $C_9H_5(OCH_3)NCl.HCl$ übereinstimmenden Werth.

0·1684 *g* Substanz gaben 0·20825 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	30·87	31·26

Aurichlorat. Die Lösung des vorhin beschriebenen Chlorhydrats scheidet auf Zusatz von Goldchlorid hellgelb gefärbte Öltropfen ab, die nach einiger Zeit, rascher beim Rühren mit einem Glasstabe, zum Erstarren gebracht werden können. Die

Digitized by Google

von der Mutterlauge durch Absaugen auf einer Thonplatte befreite Verbindung zeigt einen bei 177° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt und ist nach der Formel

$$[C_9H_5(OCH_3)NCl.HCl].AuCl_3$$

zusammengesetzt, wie dies die Goldbestimmung, die mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen wurde, zeigt.

0·2248 *g* Substanz gaben 0·0830 *g* metallisches Gold.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	36·89	36·92

Das *p*-Methoxy-γ-Chlorchinolin lässt sich verhältnissmässig leicht durch

Einwirkung von Natriummethylat

in das *p*·γ-Dimethoxychinolin verwandeln. Zu diesem Ende habe ich je 1 *g* Methoxychlorchinolin mit der berechneten Menge von Natriummethylat (dargestellt aus absolutem Methylalkohol) in Einschmelzröhren durch 3—4 Stunden auf eine Temperatur von 140° erhitzt. Nach dieser Zeit ist in dem Rohr eine reichliche Menge von Kochsalz abgeschieden. Die Flüssigkeit zeigt eine gelbbraune Färbung. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Methylalkohols einen öligen Rückstand, der in Wasser gelöst und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt wurde. Beim Abdunsten der fast farblosen, ätherischen Lösung erhält man das *p*-γ-Dimethoxychinolin in Form eines gelb gefärbten, dicklichen Öls. Ich habe dasselbe einer näheren Untersuchung nicht unterworfen, da eine Reinigung dieser Verbindung nur mit grossen Verlusten durchzuführen war, zumal sie sich nicht unzersetzt destilliren liess und auch nicht in krystallisirte Form gebracht werden konnte. Dass dieses Umsetzungsproduct wirklich als Dimethoxychinolin zu betrachten ist, geht daraus hervor, dass die Verbindung bei

Digitized by Google

Einwirkung von Salzsäure

unter Druck bei hoher Temperatur in ziemlich glatter Weise das *p*-γ-Dioxychinolin liefert. Behufs Gewinnung dieser Substanz wurde je 1 *g* des öligen Dimethoxychinolins mit 15 cm^3 concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr während 4 Stunden auf 190° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entweicht unter ziemlich starken Druck ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas (Chlormethyl). Die Flüssigkeit ist dunkel weingelb gefärbt. Um die Umsetzung vollständig durchzuführen, wurden die Röhren nochmals verschlossen und neuerdings auf die angegebene Temperatur erhitzt. Ist beim Öffnen noch eine Entwicklung von Chlormethyl bemerkbar, so muss eventuell noch ein drittesmal erhitzt werden. Nach beendeter Einwirkung ist in der Flüssigkeit meist eine bräunlichgelbe, voluminöse Krystallausscheidung eingetreten. Den Röhreninhalt habe ich, ohne die Krystalle abzusaugen, im Vacuum abdestillirt. Der im Wasser gelöste Rückstand wurde zunächst in sehr verdünnter Lösung mit wenig Thierkohle entfärbt und, ohne zu erwärmen, durch vorsichtige Zugabe von Silberoxyd von dem Gehalt an Salzsäure befreit. In die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung leitet man einige Blasen Schwefelwasserstoff ein, um eine kleine Quantität Silberoxyd, das in Lösung gegangen ist, zu entfernen. Die am Wasserbad eingeengte Flüssigkeit scheidet beim Stehen farblose Krystalle ab, die unter dem Mikroskope als langgestreckte, vierseitige Prismen erscheinen, die dem monoklinen Krystallsystem angehören dürften. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle nehmen beim Liegen an der Luft eine schwach gelbliche Farbe an; diesen Farbenton zeigt auch die wiederholt umkrystallisirte Substanz. Die Verbindung ist in kaltem Wasser und Alkohol schwierig, in der Siedehitze verhältnissmässig leicht löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt; die Färbung verblasst auf Zusatz einer verdünnten Natriumcarbonatlösung. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen färbt sich die Substanz bei circa 100° citronengelb; bei 230° tritt Braunfärbung und bei noch höherer Temperatur totale Zersetzung ein, ohne dass sich die Substanz verflüssigt.

Digitized by Google

Die Analyse der krystallwasserfreien, bei 100° getrockneten Substanz zeigt, dass dieselbe nach der Formel $C_9H_5N.(OH)_2$ zusammengesetzt ist.

0·2045 *g* Substanz gaben 0·50228 *g* Kohlensäure und 0·08275 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	67·08	66·69
H	4·35	4·47

Das *p*-γ-Dioxychinolin löst sich in Salzsäure; aus der Lösung scheiden sich farblose, in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystallnadeln ab.

Aurichlorat. Die Golddoppelverbindung, die ich aus dem Chlorhydrat dargestellt habe, wird in Form röthlichgelber, aus feinen, verwachsenen Nadeln bestehender Krystallkrusten erhalten. Dieselbe färbt sich bei hoher Temperatur dunkel und schmilzt bei 305° noch nicht. Die Golddoppelverbindung wird durch Wasser und verdünnte Salzsäure leicht zerlegt. Die von der Mutterlauge durch Aufstreichen auf eine Thonplatte befreite Verbindung lässt sich daher nicht umkrystallisiren und ist dies auch der Grund, warum die Goldbestimmung einen etwas zu hohen Werth ergab.

Bei derselben wurde ein auf die Formel

$$[C_9H_5N(OH)_2HCl].AuCl_3$$

annähernd stimmender Werth erhalten.

0·1376 *g* Substanz gaben 0·05476 *g* metallisches Gold.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	39·28	39·81

Von den 21 theoretisch möglichen Dioxychinolinen sind zur Zeit 11 beschrieben; die Stellung der Hydroxylgruppen ist indess nur bei einigen sichergestellt.

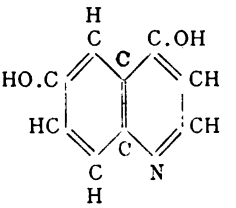
Digitized by Google

Von den drei möglichen Dioxychinolinen, welche beide Hydroxylgruppen im Pyridinkern enthalten, sind das α-β-Dioxychinolin von Friedländer und Weinberg[1] und α-γ-Dioxychinolin, welches ebenfalls von Friedländer und Weinberg,[2] von Bayer,[3] sowie von Bischoff[4] dargestellt wurden, bekannt.

Von den sechs Dioxychinolinen, welche beide Hydroxylgruppen im Benzolkern enthalten, sind nur zwei Repräsentanten bekannt geworden, das *o*-Ana-Dioxychinolin von Fischer und Renouf[5] und das *o-m*-Dioxychinolin von Goldschmiedt.[6]

Von den zwölf möglichen Dioxychinolinen, welche je eine Hydroxylgruppe im Benzolkern und eine im Pyridinkern enthalten, sind zur Zeit das *p*-α-Dioxychinolin Gattermanns[7] und das *o*-α-Dioxychinolin von Diamant[8] beschrieben.

Mein Dioxychinolin, welches aus der Chininsäure gewonnen wurde, ist, da die Constitution der Chininsäure gegeben und die der Zwischenproducte genau bekannt ist, unbedingt der letzteren Gruppe von Dioxychinolinen zuzuzählen und nach der Formel



constituirt, demnach als *p*-γ-Dioxychinolin, beziehungsweise *p*-Oxykynurin zu bezeichnen.

Die übrigen in der Litteratur verzeichneten Dioxychinoline, wie die beiden Oxycarbostyrile von Friedländer und Wein-

---

[1] B. 15, 2681.
[2] B. 15, 2683.
[3] B. 15, 2151.
[4] B. 22, 387.
[5] B. 17, 1645.
[6] M. 8, 343.
[7] B. 27, 2, 1936.
[8] M. 16, 760.

Digitized by Google

berg[1] und die beiden α- und β-Dioxychinoline von La Coste und Valeur[2] sind nur hinsichtlich einer Hydroxylgruppe aufgeklärt; das Dioxychinolin von Lellmann ist betreffs seiner Constitution völlig unbestimmt.

Schliesslich erfülle ich noch die angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, der mir bei Ausführung dieser Arbeit seine Unterstützung jederzeit und in liebenswürdigster Weise angedeihen liess, meinen herzlichsten Dank zu sagen.

[1] B. 14, 1918; B. 15, 2684.
[2] B. 20, 3200.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. VI. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XV. SITZUNG VOM 11. JUNI 1896.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. 17, Heft III (März 1896).

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 28. Mai l. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Gabriel Auguste Daubrée in Paris.

Die anwesenden Mitglieder erheben sich zum Zeichen des Beileides von ihren Sitzen.

Der Secretär legt das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, durch die Buchdruckerei Heinrich Mercy in Prag übersendete Druckwerk: »Die Liparischen Inseln. VI. Alicuri« vor.

D. w. M. Herr Hofrath Prof. Claus übersendet eine Abhandlung von Dr. Tad. Garbowski in Wien unter dem Titel: »Hyperienartige Amphypoden des Mittelmeeres«. Monographisch bearbeitet auf Grund des während der fünf Expeditionen S. M. Schiff »Pola« gesammelten Materiales (1890—1894). I. Theil. »Die Sciniden.«

Das c. M. Prof. Franz Exner übersendet eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit des Herrn F. Hasenöhrl: »Über den Temperaturcoëfficienten der Dielektricitätsconstante in Flüssigkeiten und die Mosotti-Clausius'sche Formel«.

Herr Dr. K. A. Penecke, Privatdocent an der k. k. Universität in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Marine Tertiärfossilien aus Nord-Griechenland und dessen türkischen Grenzländern«.

Digitized by Google

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Die Gravitations-Constante, die Masse und mittlere Dichte der Erde, nach einer neuen experimentellen Bestimmung«, von P. Dr. C. Braun, S. J. in Mariaschein (Böhmen).
2. »Über die Condensation des Benzaldehyds mit Acetessigester mittelst aromatischer Amine«, von Prof. Dr. Br. Lachowicz in Lemberg.
3. »Über zwei trigonometrische Reihen für Sonnenflecken, Kometen und Klimaschwankungen«. Vorläufige Mittheilung von Herrn J. Unterweger, Landesbürgerschullehrer in Judenburg.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Theodor Scheimpflug, k. u. k. Linienschiffs-Fähnrich in Wien, vor, welches die Aufschrift führt: »Eine Methode, das Licht zur Zimmer-Arbeit bei der Photogrammetrie zu verwenden«.

Das w. M. Herr Prof. C. Grobben überreicht eine Arbeit aus dem zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien von Dr. Theodor Adensamer: »Über *Ascodipteron phylorchinae* (nov. gen. nov. sper.) eine eigenthümliche Pupiparenform«.

Das w. M. Herr Prof. Friedrich Brauer überreicht eine vorläufige Mittheilung des c. M. Herrn Directors Th. Fuchs: Über einige Versuche, verschiedene in das Gebiet der Hieroglyphen gehörige problematische Fossilien auf mechanischem Wege herzustellen.

Ferner überreicht Herr Prof. Brauer eine Arbeit von Dr. Rudolf Sturany in Wien, betitelt: »Brachiopoden«, gesammelt auf den Expeditionen S. M. Schiffes »Pola« 1890—1894.

Das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner legt eine Abhandlung von Prof. L. Schenk vor: »Über Anomalien an Eiern von Echinodermen nach der Befruchtung«.

Digitized by Google

Herr Hofrath Prof. Dr. v. Lang legt eine Abhandlung der Herren Regierungsrath Dr. J. M. Eder und E. Valenta über »Spectralanalytische Untersuchung des Argons« vor, worin dieselben genaue Wellenlängenbestimmungen der drei verschiedenen Spectren des Argons und von Übergangsformen derselben geben.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann überreicht eine im III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Dr. P. Cohn und F. Fleissner ausgeführte Arbeit: »Über die Trennung des Palladiums von Platin«.

Herr Dr. Ign. Schütz in Göttingen übersendete eine Mittheilung: »Über das Verhältniss des Princips der geradesten Bahn zum Princip der kleinsten Wirkung«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln VI. Alicuri. Prag, 1896.

Digitized by Google

Über die Condensation des Benzaldehyds mit Acetessigester mittelst aromatischer Amine

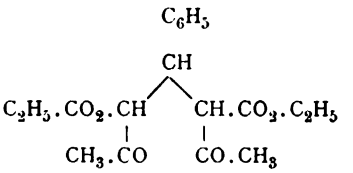
von

Br. Lachowicz.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität Lemberg.

Bekanntlich condensiren sich die Aldehyde mit Acetessigester in Gegenwart wasserentziehender Mittel nach L. Claisen[1] in der Weise, dass beide Methylenwasserstoffe des Acetessigesters mit Aldehydsauerstoff als Wasser austreten.

Bei seinen Untersuchungen über die Pyridinabkömmlinge hat A. Hantzsch beobachtet, dass bei der Einwirkung der primären oder secundären Alkylamine auf Benzaldehyd und Acetessigester ein stickstofffreies Condensationsproduct entstehe, in welchem zwei Moleküle Acetessigester mit einem Molekül Benzaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser sich verbinden. Es bildet sich nämlich das bei 153° schmelzende Benzylidendiacetessigester



Diese neue Art der Condensation der Aldehyde mit Acetessigester mittelst eines Alkylamins wurde durch umfassende Untersuchungen von E. Knoevenagel[2] (mit A. Klages.

[1] Berl. Ber., XIV, 345.

[2] Berl. Ber., XXVI, 1084, 1951. — Ann. d. Ch. u. Ph., *281*, 25.

Digitized by Google

H. Schmidt, H. Vieth und R. Werner) auch an anderen Diketonen durchgeführt, wobei sich herausstellte, dass die Gewinnung der 1,5-Diketone sich sehr leicht bewerkstelligen lässt durch die Einwirkung sehr kleiner Mengen eines primären oder secundären Alkylamins — bei Fettaldehyden auch zum Theil durch aromatische Amine — auf ein entsprechendes Gemisch der Aldehyde mit Ketoverbindungen.

Anders verläuft dagegen die Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester und Aldehyde, indem dasselbe selbst in das Condensationsproduct eingreift und eine stickstoffhaltige Verbindung bildet. Es wurden auf diese Weise mit verschiedenen Aldehyden der Hydrocollidindicarbonsäureester,[1] der Phenylhydrolutidindicarbonsäureester[2] und andere ähnliche Condensationsproducte erhalten.

Versuche, um mittelst Aminen stickstoffhaltige, den obigen ähnliche Verbindungen zu erhalten, führten nicht zu dem gewünschten Resultate, indem sie bloss condensirend wirken und selbst unangegriffen bleiben.

Um einen Einblick in den Chemismus der erwähnten Reactionen, welcher zur Erkenntniss der Ursachen der verschiedenen Einwirkung der Amine und des Ammoniaks auf Acetessigester und Aldehyde führen könnte, zu gewinnen, habe ich Versuche angestellt, die zum Zwecke hatten, die Reactionen bei verschiedenen Bedingungen zu untersuchen, damit wo möglich Zwischenproducte erhalten werden könnten.

Für denselben Zweck habe ich auch die condensirende Wirkung der Amine auf andere Körper anzuwenden gesucht, wobei sich herausstellte, dass die Alkylamine vielfach mit bestem Erfolge die condensirende Wirkung der Alkalilaugen vertreten können.

Wird z. B. ein Molekül Phenathrenchinon mit zwei Molekülen Acetessigester und 2—3 Volumen Alkohol übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt und mit einigen Tropfen Piperidin versetzt, so geht nach einigen Minuten alles Phenanthrenchinon in Lösung; es tritt Entfärbung ein und nach dem

---

[1] Lieb. Ann., *215*, 74.

[2] Berl. Ber., XVI, 1607.

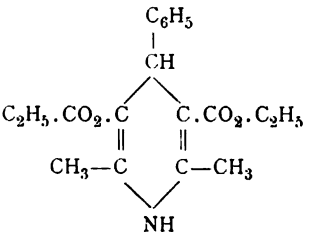
Digitized by Google

Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Magma farbloser dünner Nadeln. Die Verbindung schmilzt bei 188° und ist mit dem durch Fr. Japp und F. Streatfeild[1] mittelst Kalilauge dargestellten Phenanthroxylenacetessigester identisch.

Charakteristisch für diese Darstellungsweise ist der Umstand, dass mittelst Piperidins in der Wärme nur ein Molekül des Acetessigesters sich mit Phenanthrenchinon condensirt.

Die Einwirkung von Ammoniak.

Nach R. Schiff und J. Puliti[2] bildet sich, wenn zwei Moleküle Acetessigester mit einem Molekül Benzaldehyd und dem gleichen Volumen alkoholischen Ammoniaks versetzt und erwärmt werden, der bei 157° schmelzende Hydrophenyllutidindicarbonsäureester:



Wird diese Reaction bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt, so bildet sich neben dem oben genannten Körper auch eine andere krystallinische Verbindung, aus der sich erst beim Erwärmen mit Acetessigester das obige Pyridinderivat bildet. In der Hoffnung, auf diesem Wege möglicherweise ein Zwischenproduct gewinnen zu können, habe ich die Einwirkung des Ammoniaks auf das Gemisch von Acetessigester und Benzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur untersucht.

Die abgewogenen Mengen von Acetessigester (2 Mol.) und Benzaldehyd (1 Mol.) wurden mit einem Überschuss von concentrirtem wässerigen Ammoniak übergossen, das Gemisch in Alkohol gelöst und einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Gewöhnlich schon nach 12 Stunden scheiden sich

[1] Berl. Ber., XVI, 275.

[2] Berl. Ber., XVI, 1607.

Digitized by Google

lange farblose Nadeln aus, welche, mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, bei 126° schmelzen.

Da keine Anhaltspunkte in Betreff der Constitution des Körpers vorlagen, musste zuerst sein Verhalten gegen andere Verbindungen ermittelt werden.

Der ausgeschiedene Körper ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Aus Äther krystallisirt er in dicken Prismen, deren Schmelzpunkt bei 129° liegt. Dieser letztere Schmelzpunkt lässt sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol nicht erreichen, und zwar aus dem Grunde, weil beim längeren Kochen der Substanz mit Alkohol diese theilweise zersetzt wird.

In wässerigen kalten Säuren löst sich die Verbindung leicht und wird durch Ammoniak oder Kalilauge unverändert ausgefällt. Durch Kochen seiner chlorwasserstoffsauren Lösung wird der Körper zersetzt, indem sich Benzaldehyd und Salmiak bilden. Gegen Kalilauge verhält sich der Körper indifferent; erst bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung zersetzt er sich, ohne jedoch Ammoniak auszuscheiden.

Wird der Körper in Alkohollösung mit Phenylhydrazin oder Anilin erwärmt, so entweicht Ammoniak, und in der Lösung kann das Benzylidenhydrazon, beziehungsweise das Benzylidenanilid nachgewiesen werden.

In alkoholischer Lösung mit einem Überschusse von Acetessigester circa zwei Stunden erwärmt, verwandelt sich der Körper in den Schiff'schen Hydrophenyllutidindicarbonsäureester vom Schmelzpunkt 157°, während kleine Mengen von Ammoniak entweichen.

Dieses Verhalten des Körpers erlaubt anzunehmen, dass hier 1. eine hydrobenzamidartige Verbindung vorliegt, da sie mit Aminen erwärmt Ammoniak[1] ausscheidet und sich Benzylidenamine bilden; 2. dass an der Bildung dieser Verbindung auch der Acetessigester betheiligt ist, da bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd kein derartiger Körper gefunden worden ist; 3. dass endlich die Verbindung, welche sich in Säuren auflöst und durch Alkalien gefällt wird, eine Base sein muss.

[1] Monatshefte für Chemie, 1888, 695.

Digitized by Google

Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

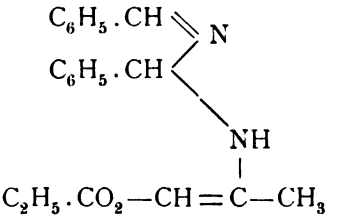
I. 0·1842 *g* Substanz gaben 0·5028 *g* CO_2 und 0·1162 *g* H_2O.
II. 0·1850 *g* Substanz gaben 0·5055 *g* CO_2 und 0·1149 *g* H_2O.
III. 0·2118 *g* Substanz gaben 17·4 cm^3 N bei 734 *mm* und 23·5° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_3$
	I	II	III	
C	74·45	74·51	—	74·53
H	6·93	6·91	—	6·83
N	—	—	8·90	8·69

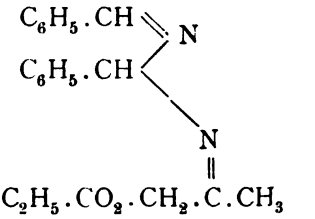
Der Bau der Verbindung kann somit durch nachstehende Formeln dargestellt werden:

I



oder

II



Die bekannte Eigenschaft des einen Methylenwasserstoffatomes im Acetessigester, seinen Platz beim Austritt des Ketonsauerstoffes zu verlassen, spricht für die Formel I, welche auch durch das Verhalten des neuen Körpers gegen salpetrige Säure bestätigt wurde. Seine verdünnte essigsaure Lösung schied nach Zusatz einer verdünnten Lösung von salpetrigsaurem Kalium einen öligen Körper aus, welcher, mit Wasser ausgewaschen, die Nitrosoreaction ganz scharf zeigte.

Die Darstellung der Nitrosoverbindung in analysenreinem Zustande scheiterte an der ziemlichen Unbeständigkeit des Körpers.

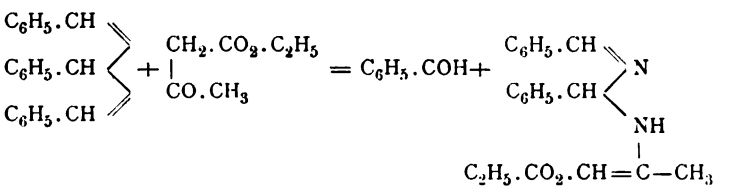
Der oben angegebene Bau des Körpers lässt sich ferner durch seine Synthese bestätigen, welche auch als Darstellungsweise des Körpers dienen kann. Werden nämlich zwei Moleküle des Benzaldehyds und ein Molekül Acetessigester mit concen-

Digitized by Google

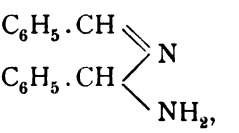
trirtem wässerigen Ammoniak übergossen und so viel Alkohol zugesetzt, dass noch nach zwei Stunden sich kein Öl ausscheidet, so erfolgt nach 24 Stunden eine massenhafte Ausscheidung von Nadeln der erwähnten Verbindung, die die ganze Flüssigkeit durchsetzen.

Noch beweisender ist die Darstellung des Körpers aus Hydrobenzamid. Wird nämlich ein Molekül des letzteren in Alkohol aufgelöst und zu der kalten Lösung ein Molekül Acetessigester zugesetzt, so krystallisirt der Körper nach 48 stündigem Stehenlassen, bei gewöhnlicher Temperatur, in gut ausgebildeten langen Nadeln aus.

Die Bildung des Körpers aus dem Hydrobenzamid erfolgt somit nach dem Schema:



Es ist wohl anzunehmen, dass der Entstehung des obigen Körpers nicht nothwendig die vorherige Bildung des Hydrobenzamids vorangehen muss. Bevor das Hydrobenzamid gebildet wird, müssen sich zweifellos Übergangskörper bilden, wie z. B.



welche in Berührung mit Acetessigester, nach Art aller Amine, in die betreffende Verbindung übergehen. Auf diese Weise, scheint es mir, ist auch die Reaction zwischen zwei Molekülen Benzaldehyd und einem Molekül Acetessigester zu erklären.

Die erhaltene Verbindung, die ich im Mangel eines mehr passenden Namens Hydrobenzacetessigesterimid nenne, verwandelt sich beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit Acetessigester in Hydrophenyllutidindicarbonsäureester. Theoretisch sollte die Reaction zwischen Hydrobenzacetessigester-

Digitized by Google

imid und drei Molekülen Acetessigester quantitativ verlaufen, nämlich nach dem Schema

$$C_{20}H_{22}N_2O_2 + 3\,C_6H_{20}O_3 = 2\,C_{19}H_{23}O_4N + 3\,H_2O.$$

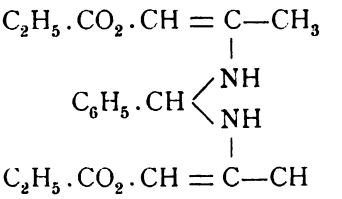
In Wirklichkeit aber wurden aus 1·5 *g* der neuen Verbindung 1·3 *g* Hydrophenyllutidindicarbonsäureester auskrystallisirt erhalten. Rechnet man noch dazu 0·2—0·3 *g* des Productes, welche in den Mutterlaugen gelöst bleiben, so beweist diese Ausbeute, dass nur der eine Benzaldehydrest an der Reaction theil nimmt, während je ein Molekül Benzaldehyd und Ammoniak, die sich nachweisen lassen, ausgeschieden werden.

Ähnlich verläuft die Reaction, wenn Acetessigester mit Hydrobenzamid in alkoholischer Lösung erwärmt wird. Es entweicht auch hier Ammoniak, welches sich beim Erwärmen grösserer Mengen der Körper sogar durch Aufschäumen der Flüssigkeit zu erkennen gibt. Nach dem Erkalten krystallisirt der Hydrophenyllutidindicarbonsäureester und in der Mutterlauge kann der Benzaldehyd nachgewiesen werden.

Aus dem Gewicht des gebildeten Productes lässt sich mit Bestimmtheit schliessen, dass auch hier nur ein Benzaldehydrest in die Reaction eingeht, dass also die Umsetzung nach folgendem Schema erfolgt:

$$(C_6H_5 \cdot CH)_3N_2 + 2\,C_6H_{10}O_3 = 2\,C_6H_5 \cdot COH + C_{19}H_{23}O_4N + NH_3.$$

Die Ausscheidung des Ammoniaks lässt sich auch erklären, wenn die Bildung eines Zwischenproductes von folgender Constitution angenommen wird. Das zweite Molekül des Acetessigesters wirkt aller Wahrscheinlichkeit nach in derselben Weise auf das Hydrobenzamid oder auf das schon gebildete Imid, wie das erste Molekül, so dass nach Ausscheidung des zweiten Moleküls Benzaldehyd sich vorübergehend ein Körper von der Formel



Digitized by Google

bilden kann, welcher aber sehr unbeständig sein muss, da er schon bei Zimmertemperatur[1] in Hydrophenyllutidindicarbonsäureester und Ammoniak zerfällt. Aus diesem Grunde haben auch Versuche, diesen Körper zu erhalten, zu keinen Resultaten geführt.

Aus diesen Untersuchungen folgt auch die Regel für die Darstellung des Hydrophenyllutidindicarbonsäureesters, dass ein Überschuss von Ammoniak vorhanden sein muss.

Die Einwirkung von Anilin.

Die Condensation der Aldehyde mit Acetessigester unter der Einwirkung der Amine geschieht in der Weise, dass sich zuerst Verbindungen der Aldehyde mit Aminen bilden, welche sich nachher mit zwei Molekülen Acetessigester unter Ausscheidung des Amins umsetzen.[2]

Die condensirende Wirkung der aromatischen Amine ist jedoch träger als die der aliphatischen Amine, dagegen besitzen sie die Eigenschaft, dass sie ausser der condensirenden Wirkung auch selbst in das Product eingreifen und stickstoffhaltige Producte bilden, wie dies die nachfolgenden Versuche beweisen sollen.

Wird das Benzylidenanilid (Schmelzpunkt 43°) mit zwei Molekülen Acetessigester übergossen, in Alkohol gelöst und zwei Wochen lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so krystallisiren, eventuell nach dem Verdünnen mit Wasser, aus der Lösung gelb gefärbte Prismen, die, mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt, sich in farblosen dicken Prismen ausscheiden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 159 bis 160°. Schon die Form des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers legte die Vermuthung nahe, dass hier kein Benzylidendiacetessigester vorliegt. Der Körper enthält Stickstoff. Die Analyse zeigt, dass der Körper nach der Formel $C_{25}H_{27}O_4N$ zusammengesetzt ist.

0·1836 *g* Substanz gaben 0·4981 *g* CO_2 und 0·1126 *g* H_2O.
0·2200 *g* Substanz gaben 7·1 cm^3 N bei 738 *mm* und 24° C.

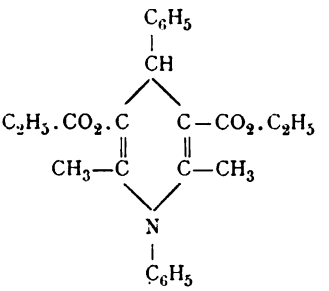
[1] In derselben Richtung geht die Reaction auch bei Zimmertemperatur.
[2] E. Knoevenagel, Berl. Ber., 1896, 172.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{37}O_4N$
C.....	73·97	74·07
H.....	6·80	6·66
N.....	3·51	3·45

Gegen Säuren verhält sich der neue Körper indifferent. Gegen Alkalien ist er ziemlich beständig; erst bei längerer Einwirkung wird er verseift. Alle Eigenschaften des Körpers erinnern an das Condensationsproduct des Acetessigesters mit Benzaldehyd mittelst Ammoniak, so dass der neuen Verbindung die Constitution eines Diphenylhydrolutidindicarbonsäureesters zukommt.



Der Ester löst sich leicht in Benzol, schwieriger in Äther und Ligroin. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, wodurch ein gelber Farbstoff entfernt wird, besonders aber nach Umkrystallisiren aus Ligroin, zeigen die Krystalle des Esters eine schwache hellblaue Fluorescenz, welche von A. Hantzsch[1] auch beim Hydrocollidindicarbonsäureester beobachtet wurde. Da auch der Hydrophenyllutidindicarbonsäureester, welchen ich eigens dazu hergestellt habe, dieselbe hellblaue Fluorescenz besitzt, scheint es, dass alle stickstoffhaltigen Condensationsproducte der Aldehyde mit Acetessigester diese Eigenschaft besitzen.

In derselben Richtung verläuft auch die Reaction, wenn das entsprechende Gemisch der Körper in Alkohol aufgelöst

[1] Annalen der Chemie, *215*, 1—82.

Digitized by Google

und auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt wird. Zu demselben Resultate gelangt man, wenn zuerst der Anilacetessigester[1] dargestellt und mit der entsprechenden Menge Benzaldehyd und Acetessigester erwärmt wird.

Wie schon erwähnt wurde, ist der Ester gegen Alkalien ziemlich beständig. Erst nach 12—14stündigem Kochen in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Kaliumhydrooxyds wird die Hauptmenge des Esters verseift, während ein kleiner Theil zersetzt wird. Die wässerige Lösung des Productes wird nach dem Abfiltriren der unlöslichen Zersetzungsproducte durch Zusatz verdünnter Essigsäure in weissen Flocken ausgefällt. Mit Wasser ausgewaschen löst sich die ausgefällte Säure ziemlich schwer in Alkohol und krystallisirt aus diesem in mikroskopischen, gelblichen, flachen Säulen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 165°. Bei dieser Temperatur zersetzt sie sich zugleich, indem Kohlensäureanhydrid entweicht. Die leichte Zersetzlichkeit der Säure zeigt sich auch beim Erwärmen mit verdünnter Essigsäure, wobei Kohlendioxyd entweicht.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol scheint sich die Säure theilweise zu esterificiren. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol wurde sie analysirt.

0·1833 *g* Substanz gaben 0·4860 *g* CO_2 und 0·0962 *g* H_2O.
0·2204 *g* Substanz gaben 8·4 *cm*³ N bei 742 *mm* und 24·5° C.

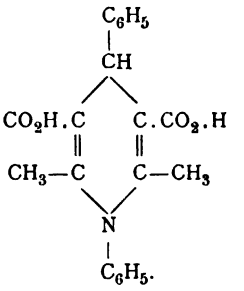
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{19}O_4N$
C.....	72·33	72·21
H.....	5·83	5·44
N.....	4·15	4·01

Die Analyse führte somit zu der Formel einer Diphenylhydrolutidindicarbonsäure:

[1] Berl. Ber., XXI, 1965.

Digitized by Google



Die Einwirkung von *p*-Toluidin.

Zwei Moleküle Acetessigester mit je einem Molekül Benzaldehyd und *p*-Toluidin zusammengemischt und mit Alkohol verdünnt, scheiden nach 8—10 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nach dem Erkalten ein Öl aus, welches, nochmals mit einer grösseren Menge Alkohol erwärmt, krystallinisch erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet sich die Verbindung in farblosen Blättchen aus. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin und schmilzt bei 133° ohne Zersetzung.

In grösserer Menge wird der Körper erhalten, wenn das entsprechende Gemisch der oben genannten Körper, ohne es in Alkohol zu lösen, auf dem Wasserbade 8—10 Stunden erwärmt und nachher in Alkohol gelöst wird.

Die sonstigen Eigenschaften dieser Verbindung sind denen der mittelst Anilin dargestellten ähnlich. Die Krystalle besitzen auch eine schwache hellblaue Fluorescenz. Die Analyse führte zu folgenden Werthen:

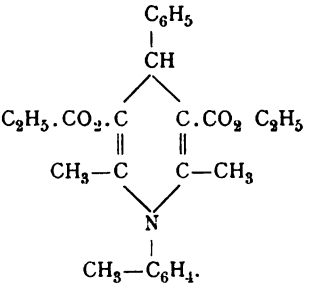
0·1849 *g* Substanz gaben 0·5053 *g* CO_2 und 0·1157 *g* H_2O.
0·2132 *g* Substanz gaben 6·8 cm^3 N bei 736 *mm* und 24° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{36}H_{29}O_4N$
C.....	74·52	74·46
H	6·96	6·92
Ag	3·45	3·34

Digitized by Google

Die Verbindung ist somit ein *p*-Tolylphenylhydrolutindicarbonsäureester:



Ähnlich dem vorigen Ester ist auch dieser ziemlich schwer verseifbar. Nach zwölfstündigem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit einem kleinen Überschuss von Kaliumhydroxyd wird neben einer kleinen Menge eines in Wasser nicht löslichen Zersetzungsproductes ein Körper erhalten, welcher nach dem Auflösen in Wasser, Filtriren und Ausfällen mit verdünnter Essigsäure aus Alkohol in farblosen Blättchen krystallisirt. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Säure unter Zersetzung bei 160°. Im Gegensatz zu der mittelst Anilin dargestellten Säure ist sie in Alkohol leicht löslich.

Ihre Analyse erwies, dass nur eine Carboxäthylgruppe verseift wurde, während die Versuche, die zum Zwecke hatten, durch längeres Kochen auch die zweite Äthylgruppe abzuspalten, nicht das erwünschte Resultat, dagegen mehr Zersetzungsproducte lieferten.

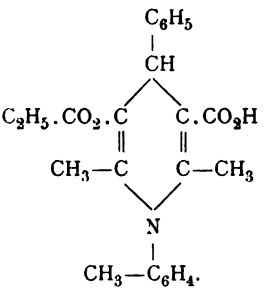
0·18655 *g* Substanz gaben 0·5025 *g* CO_2 und 0·1091 *g* H_2O.
0·2302 *g* Substanz gaben 7·8 *cm*³ N bei 738 *mm* und 24° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{25}O_4N$
C	73·45	73·65
H	6·48	6·39
N.....	3·68	3·58

Die dargestellte Säure ist somit eine *p*-Tolylphenylhydrolutidin-Carboxäthylmonocarbonsäure:

Digitized by Google



Die Versuche, den Acetaldehyd mit Acetessigester mittelst aromatischer Amine zu condensiren, haben ergeben, dass auch mit diesem Aldehyd stickstoffhaltige Verbindungen sich bilden, wenn auch von einer anderen Constitution, über welche ich mir in einer anderen Abhandlung zu berichten erlauben werde.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin.

Das Verhalten des Phenylhydrazins gegen Aldehyde und Acetessigester lässt annehmen, dass entweder diese Base eine sehr schwache condensirende Wirkung ausübt, oder dass die Bindung der Aldehydhydrazone viel stärker ist als das an allen anderen Beispielen beobachtete Bestreben des Acetessigesters, bei Gegenwart eines Amins sich mit der Benzylidengruppe zu verbinden.

Werden nämlich abgewogene Mengen der genannten Körper zusammengemischt und in Alkohol gelöst, so scheidet sich immer, sowohl beim Erwärmen auf dem Wasserbade, als auch bei gewöhnlicher Temperatur, das Benzylidenhydrazon aus.

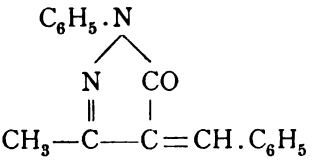
Wird aber das Acetessigesterhydrazon zuerst dargestellt und mit dem Benzaldehyd zusammengemischt, so findet schon bei Zimmertemperatur eine Reaction statt, welche sich durch die Wärmetönung des Gemisches kundgibt, bei welcher sich jedoch kein Benzylidenhydrazon bildet.

Bekanntlich condensirt sich das Acetessigesterhydrazon sehr leicht, namentlich über Schwefelsäure, zu dem Knorr-schen 1, 3, 5-Phenylmethylpyrazolon. L. Knorr[1] hat bei seinen

[1] Annalen der Chemie, *238*, 137.

Digitized by Google

umfassenden Untersuchungen über Pyrazolone beobachtet, dass sich durch Erhitzen des 1, 3, 5-Phenylmethylpyrazolons mit Benzaldehyd auf 140° ein 1, 3, 4, 5-Phenylmethylbenzylidenpyrazolon



in der Weise bildet, dass beide Methylenwasserstoffatome des Pyrazolons mit Aldehydsauerstoff als Wasser austreten. Weil nun, wie oben erwähnt wurde, die Reaction zwischen dem Acetessigesterhydrazon und Benzaldehyd schon bei Zimmertemperatur stattfindet, habe ich das Gemisch von einem Molekül des Acetessigesterhydrazons mit einem Molekül Benzaldehyd in Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur circa 48 Stunden stehen gelassen. Es scheiden sich nach dieser Zeit kurze, farblose, stark lichtbrechende, rhomboëdrische Prismen aus, welche bei 165° unter Zersetzung schmelzen.

Denselben Versuch habe ich mit fertigem 1, 3, 5-Phenylmethylpyrazolon wiederholt und dasselbe Resultat erhalten.

Der ausgeschiedene Körper stellt eine Base und zugleich eine Säure vor, indem er sich ebenso gut in Säuren wie in Alkalien löst.

Bei einem Versuch mit Phenylmethylpyrazolon, in welchem ich die Reaction mit trockenen Substanzen in Benzollösung, bei Zimmertemperatur durchgeführt habe, schied sich neben dem krystallinischen Körper auch Wasser aus; daraus ging hervor, dass sich hier ein Condensationsproduct gebildet haben musste.

Die Untersuchungen haben erwiesen, dass sich hier zwei Moleküle des 1, 3, 5-Phenylmethylpyrazolons oder Acetessigesterhydrazons mit einem Molekül Benzaldehyd condensiren, wobei in letzterem Falle auch die Schliessung des Pyrazolonringes erfolgt.

Die sich unter obigen Bedingungen bildende Verbindung hat die Eigenschaft, dass sie aus Alkoholen mit Krystallalkohol krystallisirt und deswegen je nach der Qualität des Alkohols

Digitized by Google

bei verschiedenen Temperaturen schmilzt. Dieser Umstand machte nothwendig, die Verbindung mit Umgehung des Krystallalkoholgehaltes in reinem Zustande darzustellen.

Zwei Moleküle des 1, 3, 5-Phenylmethylpyrazolons, mit einem Molekül Benzaldehyd in Benzol aufgelöst, wurden 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung färbte sich roth, und nach dieser Zeit krystallisirte die Verbindung in gelblichen warzenförmigen Krystallen, aus denen mit Ligroin der rothe Farbstoff entzogen werden kann. Zur Reinigung wurden die Krystalle in Chloroform gelöst, worin der Körper am leichtesten löslich ist, und nachher durch Zusatz von Benzol in gelblich gefärbten, mikroskopischen Prismen langsam ausgefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform schmilzt die Verbindung ohne Zersetzung zu einer rothen Flüssigkeit bei 154°.

Für grössere Quantitäten ist es bequemer, vom Acetessigesterhydrazon auszugehen. Die abgewogenen Mengen der genannten Körper werden zuerst 1—2 Stunden auf 60° erwärmt und nachher in Alkohol gelöst. Die ausgeschiedenen alkoholhaltigen Krystalle werden in wässeriger Kalilauge gelöst, mit verdünnter Essigsäure ausgefällt und nach dem Auswaschen und Trocknen aus Chloroform umkrystallisirt.

Die aus Chloroform umkrystallisirte Verbindung (Schmelzpunkt 154°) wurde analysirt.

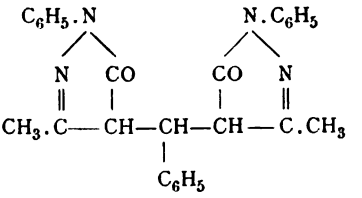
I. 0·1801 *g* Substanz gaben 0·4908 *g* CO_2 und 0·0908 *g* H_2O.
II. 0·1883 *g* Substanz gaben 0·5148 *g* CO_2 und 0·0955 *g* H_2O.
III. 0·2177 *g* Substanz gaben 26·3 cm^3 N bei 734 *mm* und 24° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{27}H_{24}O_2N_4$
	I	II	III	
C	74·29	74·55	—	74·31
H	5·61	5·62	—	5·50
N	—	—	13·06	12·87

Die dargestellte Verbindung ist somit ein 4-Benzyliden-di-1,3,5-phenylmethylpyrazolon:

Digitized by Google



Dieses Pyrazolon löst sich im ersten Moment leicht in Äthylalkohol; die Lösung scheidet jedoch gleich darauf einen Körper aus, welcher schon schwer in Alkohol löslich ist und daraus in kurzen, rhombischen, farblosen Prismen krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 165°, wobei gleichzeitig Alkohol ausgeschieden wird. Das Geschmolzene, in Alkohol aufgelöst, scheidet denselben Körper aus.

Die Analyse der trockenen Krystalle, welche sich einen halben Tag über Schwefelsäure befanden, erwies einen Gehalt von einem halben Molekül Äthylalkohol.

0·1815 *g* Substanz gaben 0·48588 *g* CO_2 und 0·0985 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{24}O_2N_4+{}^1/_2C_2H_5.OH$
C	73·05	73·14
H	6·00	5·89

Beim längeren Aufbewahren verwittern die Krystalle an der Luft und werden undurchsichtig.

Aus Methylalkohol umkrystallisirt, scheidet sich das Pyrazolon ebenfalls in kurzen, farblosen, glänzenden Prismen, welche bei 148° unter Ausscheidung des Alkohols schmelzen. An der Luft verwittern sie noch rascher als die mit Äthylalkohol.

Die Analyse der frisch bereiteten und getrockneten Krystalle führte zu folgenden Werthen:

0·18355 *g* Substanz gaben 0·4832 *g* CO_2 und 0·0993 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{24}O_2N_4+CH_3.OH$
C	71·86	71·88
H	6·04	5·98

Digitized by Google

In alkoholischer Salzsäure löst sich das Pyrazolon sehr leicht. Nach einer Minute jedoch scheidet sich ein krystallinischer Körper, welcher schwer in Alkohol löslich ist und bei 232° unter Zersetzung schmilzt. Dieser Körper erwies sich als eine Verbindung des Pyrazolons mit einem Molekül Salzsäure, welche ebenfalls mit Alkohol krystallisirt.

Die Chlorbestimmung geschah nach der Methode von Carius.

0·20735 *g* Substanz gaben 0·0581 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{24}O_2N_4.HCl+C_2H_5.OH$
HCl.....	7·08	7·03

In wässerigem Ammoniak löst sich das Pyrazolon leicht. Nach einiger Zeit jedoch, schneller beim Erwärmen, scheidet sich aus der klaren Lösung ein in Wasser unlöslicher Körper, welcher in rosafarbenen, mikroskopischen, stark lichtbrechenden, vierseitigen Prismen mit Pyramidenflächen krystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 166° unter Zersetzung.

0·1788 *g* Substanz gaben 0·4605 *g* CO_2 und 0·0970 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{24}O_2N_4.NH_3+\frac{1}{2}H_2O$
C.....	70·24	70·05
H.....	6·04	6·07

Diese Verbindung, in Alkohol gelöst, scheidet das reine Pyrazolon aus (ohne Ammoniakgehalt).

Mit verschiedenen Aminen gibt dieses Pyrazolon gut krystallisirende Verbindungen. Eine alkoholische Lösung des Piperidins löst im ersten Moment das Pyrazolon auf, scheidet jedoch nach einiger Zeit einen in Alkohol schwer löslichen Körper ab, welcher in langen farblosen Prismen krystallisirt und bei 196° unter Zersetzung schmilzt.

Digitized by Google

Das Präparat erwies sich durch die Analyse als eine Verbindung des Pyrazolons mit einem Molekül Piperidin und Krystallalkohol.

0·1950 *g* Substanz gaben 0·5211 *g* CO_2 und 0·1242 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{24}O_2N_4 . C_5H_{11}N . + {}^1/_2 C_2H_5OH$
C	72·87	72·74
H	7·07	6·99

Verbindungen des Pyrazolons mit schweren Metallen scheiden sich als amorphe, farblose oder gefärbte Niederschläge aus einer gesättigten Lösung des Pyrazolons in verdünnter wässeriger Kalilauge nach Zusatz einer Lösung des betreffenden Metallsalzes ab.

Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen neutralen Lösung dieses Pyrazolons eine tief braunrothe Färbung, welche Eigenschaft allen Pyrazolonen eigen ist.

In Betreff der condensirenden Wirkung des Phenylhydrazins, deren Erforschung den Zweck obiger Untersuchung bildete, lässt die Bildung des oben beschriebenen Pyrazolons keinen Zweifel übrig, dass das Phenylhydrazin dieselbe condensirende Wirkung auf Benzaldehyd und Acetessigester ausübt, welche anderen Aminen zukommt, wenn auch die starke Bindung der Hydrazone weder die Ringschliessung mittelst des Stickstoffatoms, noch die Ausscheidung des Phenylhydrazins aus dem Reactionsproduct zulässt.

Digitized by Google

Über die Trennung des Palladiums von Platin

von

Dr. **P. Cohn** und **F. Fleissner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

Das Palladium besitzt unter allen Platinmetallen die grösste Verwandtschaft zum Cyan und wird das Palladiumcyanür $Pd(CN)_2$ selbst durch Quecksilber nicht zersetzt, so dass eine Palladiumlösung nach Angaben des Entdeckers des Palladiums, Wollaston,[1] durch Cyanquecksilber gefällt wird, welche Thatsache bekanntlich zur Bestimmung des Palladiums dient. Indessen ist diese Methode bei Gegenwart von anderen Metallen wie z. B. Kupfer, welches ebenfalls durch Quecksilbercyanid gefällt wird, nicht anwendbar.

Zum qualitativen Nachweis des Palladiums dient ferner seine Fällbarkeit durch Jodkalium. Sind aber nur geringe Mengen des Metalls vorhanden, so ist die Löslichkeit des Palladiumjodürs in einem Überschusse von Jodkalium zu berücksichtigen.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Platinchlorid gelingt die oben angeführte Abscheidung des Palladiums weit schwieriger, namentlich dann, wie dies häufig der Fall ist, wenn letzteres in geringer Menge zugegen ist, da dasselbe in Jodkalium sich löst. Das Platinchlorid scheidet aus letzterem Jod aus, welches gelöst bleibt und nicht durch Schwefelkohlen-

[1] Phil. Transact., 1804, 419; 1805, 316.

Digitized by Google

stoff ausgeschüttelt werden kann, wohl aber durch die Stärkereaction erkannt wird, die aber auch bei Gegenwart anderer Verbindungen wie Eisen-, Kupferchlorid etc. erfolgen kann.

Die Trennungsmethode, welche den Gegenstand dieser Mittheilung bildet, beruht auf längst bekannten Thatsachen: auf der Unlöslichkeit des Platinsalmiaks in einer starken Salmiaklösung und Weingeist, sowie auf der Löslichkeit des Ammonium-Palladiumchlorürs in dem ersteren Mittel. Aus dieser Lösung wird nun durch Behandlung mit Salpetersäure die Abscheidung des schwer löslichen, gut charakterisirten Ammonium-Palladiumchlorids (Palladiumsalmiaks $Pd(NH_4)_2Cl_6$)[1] bewirkt.

Man verfährt dabei auf folgende Weise: Die Lösung der beiden Platinmetalle in Königswasser wird durch wiederholtes Eindampfen von etwa vorhandener Salpetersäure befreit und hierauf mit etwa 10 cm^3 einer 10% hältigen Salmiaklösung am Wasserbade bis nahe zur Trockene eingedampft. Der mit einigen Tropfen Wasser befeuchtete Rückstand wird mit einer 30procentigen Salmiaklösung übergossen. Nach dem Durchrühren lässt man einige Zeit stehen, wobei dann bei Gegenwart von Platin der bekannte gelbe Niederschlag auftritt. Bei der Aufarbeitung der Platinerze[2] in der Technik wird das Platin in gleicher Weise abgeschieden. Der abfiltrirte, anfangs mit Salmiaklösung, dann mit Weingeist gewaschene Niederschlag wird feucht mit dem Filter im Porzellantiegel verascht, da der trockene, vom Filter entfernte Niederschlag schwer ohne Verlust geglüht werden kann. Das in Lösung befindliche Palladiumchlorür versetzt man in nicht zu concentrirter Lösung mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure und dampft die Flüssigkeit am Wasserbade langsam ab. Man erhält dann durch langsames Abscheiden einen schön krystallinischen, hochrothen Niederschlag, der rasch filtrirt und mit einer concentrirten kalten Salmiaklösung, die einige Tropfen Salpetersäure enthält, ausgewaschen

[1] Deville und Debray, Comptes rendus 86, 926.

[2] Deville und Debray, Ann. chim. phys. [3], 56, 385; 61, 5. — Bunsen, Ann. Chem. Pharm., 146, 265. — Vauquelin, Ann. chim., 88, 167; 89, 150. — Osann, Pogg. Ann., 15, 158. — Claus, J. pr. Chem., 42, 351; Beiträge zur Kenntniss der Platinmetalle, Dorpat 1854; N. Petersburg. Akad. Bull., 2, 158.

Digitized by Google

wird. Dieses Salz entspricht wirklich, wie wir uns durch einen Versuch überzeugten, dem Ammonium-Palladiumchlorid.

0·4815 *g* Substanz lieferten geglüht 0·1455 *g* Palladium.

	Gefunden	Berechnet für $Pd(NH_4)_2Cl_6$
Pd.....	30·21	29·98

Unter gewissen Umständen, namentlich wenn nicht genügend Salpetersäure vorhanden ist, erhält man ein braunes basisches Salz.

Die rothe Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, beim Erwärmen tritt unter Zersetzung Lösung ein und es wird das Ammonium-Palladiumchlorürsalz regenerirt $(NH_4)_2PdCl_4$; auch Stehen der kalten Lösung bewirkt partielle Zersetzung.

Der noch feuchte Niederschlag wird wie beim Platinsalmiak in derselben Weise geglüht, häufig kommt es hierbei vor, dass das geglühte Palladium bläulich erscheint, was von einer unvollständigen Reduction herrührt; lässt man auf den warmen Schwamm etwas Leuchtgas zuströmen, so erglüht derselbe heftig und nimmt dann normale Beschaffenheit an; auch macht sich dann noch eine geringe Gewichtsabnahme bemerkbar.

Die oben beschriebene Trennung erlaubt den qualitativen Nachweis der beiden Metalle, auch wenn dieselben in sehr geringen Mengen anwesend sind.

Quantitative Bestimmung.

Um beliebig zusammengesetzte Gemenge von Palladiumchlorür- und Platinchloridlösungen zur Analyse zu verwenden, wurden Palladiumchlorür- wie Platinchloridlösungen von bekanntem Gehalte dargestellt, indem die scharf gewogene Menge Metall in Königswasser gelöst, eingeengt und auf 100 cm^3 verdünnt wurde.

0·5700 *g* Palladium wurde in 100 cm^3 gelöst:

1 cm^3 entspricht .....0·0057 *g* Pd.

Digitized by Google

1·896 *g* Platin, ebenfalls in 100 *cm*³ gelöst:

1 *cm*³ entspricht . . . . . 0·01896 *g* Pt.

Der Platingehalt dieser Lösung wurde durch eine Controlanalyse bestimmt, indem 15 *cm*³ der Lösung mit Salmiak gefällt etc. und schliesslich das Platin gewogen wurde.

1. Bestimmung mit 10 *cm*³ Palladiumchlorürlösung 0·057 *g* Pd
5 *cm*³ Platinchloridlösung . . . . 0·0948 *g* Pt

Gefunden . . . . . { 0·0556 *g* Pd / 0·0955 *g* Pt.

2. Bestimmung mit 10 *cm*³ Palladiumchlorürlösung 0·057 *g* Pd
1 *cm*³ Platinchloridlösung . . . . 0·01896 *g* Pt

Gefunden . . . . . { 0·0555 *g* Pd / 0·0205 *g* Pt.

3. Bestimmung mit 20 *cm*³ Palladiumchlorürlösung 0·114 *g* Pd
10 *cm*³ Platinchloridlösung . . . . 0·1896 *g* Pt

Gefunden . . . . . { 0·112 *g* Pd / 0·190 *g* Pt.

4. Bestimmung mit 2 *cm*³ Palladiumchlorürlösung 0·0114 *g* Pd
10 *cm*³ Platinchlorid . . . . . 0·1896 *g* Pt

Gefunden . . . . . { 0·0112 *g* Pd / 0·1899 *g* Pt.

Aus diesen Beispielen geht hervor, dass die Genauigkeit dieser Methode durch das relative Verhältniss der vorhandenen Palladium- und Platinmengen nicht beeinflusst wird, ebenso wenig durch die Gegenwart anderer Metalle wie Eisen oder Kupfer.

Digitized by Google

XVI. SITZUNG VOM 18. JUNI 1896.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 105, Abth. II. b, Heft III—IV (März bis April 1896).

Der Secretär legt Dankschreiben für bewilligte Subventionen von den Herren Prof. Dr. E. Heinricher in Innsbruck, Prof. S. L. Schenk und Adjuncten J. Liznar in Wien vor.

Ferner legt der Secretär eine Abhandlung von Prof. Dr. J. Blaas in Innsbruck: »Über die Lage der Schnittlinie von Terrainflächen und geologischen Ebenen« vor.

Das c. M. Prof. Franz Exner übersendet zwei für die Sitzungsberichte bestimmte Arbeiten:

1. »Über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente«, III. Mittheilung von F. Exner und E. Haschek.
2. »Über die Abhängigkeit der Polarisation der Platinelektroden von der Temperatur« von F. Erben.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Ritter Kerner v. Marilaun überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. Julius Steiner in Wien, betitelt: »Beitrag zur Flechten-Flora Südpersiens«.

Das w. M. Herr Prof. L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung von Dr. Hans Benndorf in Wien, betitelt: »Weiterführung der Annäherungsrechnung in der Maxwellschen Theorie der Gase«.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Reutter Enzio. Über die Palpen der Rhopaloceren. Ein Beitrag zur Kenntniss der verwandtschaftlichen Beziehungen unter den Tagfaltern. (Mit 6 Tafeln.) (Acta Societatis Scientiarium Fennicae. Tom. XX, Nr. 1.) Helsingfors, 1896; 4°.

Société des Sciences Naturelles de l'Ouest de la France. Bulletin. Tome 5, I. Nantes, 1895; 8°.

Preisaufgabe

für den von **A. Freiherrn v. Baumgartner** gestifteten Preis.

(Ausgeschrieben am 3. Juni 1896.)

Die mathem.-naturw. Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften hat in ihrer ausserordentlichen Sitzung vom 1. Juni 1896 beschlossen, für den A. Freiherr von Baumgartner'schen Preis folgende neue Aufgabe zu stellen:

»Ausdehnung unserer Kenntnisse über das Verhalten der äussersten ultravioletten Strahlung.«

Der Einsendungstermin der Concurrenzschriften ist der 31. December 1898; die Zuerkennung des Preises von 1000 fl. ö. W. findet eventuell in der feierlichen Sitzung des Jahres 1899 statt.

Zur Verständigung der Preisbewerber folgen hier die auf Preisschriften sich beziehenden Paragraphe der Geschäftsordnung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften:

»§. 57. Die um einen Preis werbenden Abhandlungen dürfen den Namen des Verfassers nicht enthalten, und sind, wie allgemein üblich, mit einem Motto zu versehen. Jeder Abhandlung hat ein versiegelter, mit demselben Motto versehener Zettel beizuliegen, der den Namen des Verfassers enthält. Die Abhandlungen dürfen nicht von der Hand des Verfassers geschrieben sein.«

Digitized by Google

»In der feierlichen Sitzung eröffnet der Präsident den versiegelten Zettel jener Abhandlung, welcher der Preis zuerkannt wurde, und verkündet den Namen des Verfassers. Die übrigen Zettel werden uneröffnet verbrannt, die Abhandlungen aber aufbewahrt, bis sie mit Berufung auf das Motto zurückverlangt werden.«

»§. 59. Jede gekrönte Preisschrift bleibt Eigenthum ihres Verfassers. Wünscht es derselbe, so wird die Schrift durch die Akademie als selbständiges Werk veröffentlicht und geht in das Eigenthum derselben über...«

»§. 60. Die wirklichen Mitglieder der Akademie dürfen an der Bewerbung um diese Preise nicht Theil nehmen.«

»§. 61. Abhandlungen, welche den Preis nicht erhalten haben, der Veröffentlichung aber würdig sind, können auf den Wunsch des Verfassers von der Akademie veröffentlicht werden.«

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. VII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XVII. SITZUNG VOM 2. JULI 1896.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. 17, Heft IV (April 1896).

Herr Prof. P. Lenard in Aachen dankt für die ihm von der kaiserl. Akademie zuerkannte Hälfte des A. Freiherr v. Baumgartner'schen Preises.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner übersendet eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. A. Lampa: »Über die Brechungsexponenten einiger Substanzen für sehr kurze elektrische Wellen«.

Ferner übersendet Herr Prof. Exner eine gleichfalls in seinem Institute ausgeführte Arbeit des Herrn A. Hauke: »Über die Refractionsäquivalente der Elemente.«

Das c. M. Herr Prof. H. Molisch in Prag übersendet eine Abhandlung von Dr. J. Stoklasa: »Über die Verbreitung und physiologische Bedeutung des Lecithins in der Pflanze«.

Das c. M. Herr Prof. W. Wirtinger in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: »Über eine Eigenschaft des Potentials bei Annahme eines Green'schen Wirkungsgesetzes«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Wiesner überreicht eine unter Mitwirkung der Herren Dr. Figdor, Dr. Krasser und Dr. Linsbauer ausgeführte Untersuchung über das photochemische Klima von Wien, Buitenzorg und Cairo.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Prof. Friedr. Brauer macht die Mittheilung, dass es ihm im Vereine mit Herrn Assistenten Anton Handlirsch durch die freundliche Mitwirkung des Herrn Alois Kraus, Inspector der kaiserl. Menagerie zu Schönbrunn, gelungen ist, den bisher nur im Larvenzustande bekannten Oestriden des indischen Elephanten (*Cobboldia elephantis* Cob.) zur Verwandlung zu bringen.

Das w. M. Prof. H. Weidel überreicht drei Arbeiten aus dem I. chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien:

1. »Studien über die Phtaleïne« von J. Herzig und H. Meyer.
2. »Über das γ-Acetacetylchinolin« von H. Weidel.
3. »Über das α-Acetacetylpyridyl« von C. Micko.

Der Vorsitzende legte das erste, aus sechs Tafeln und einem begleitenden Text bestehende Heft des photographischen Atlas des Mondes vor, dessen Herausgabe die Pariser Sternwarte unternommen hat.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Koelliker A., Handbuch der Gewebelehre des Menschen. (Sechste umgearbeitete Auflage.) II. Bd., II. Heft. Nervensystem des Menschen und der Thiere. (Mit Textfiguren Nr. 549—845, nebst Titel und Inhalt zum II. Band.) Leipzig, 1896; 8°.

Loewy M. und Puiseux J., Atlas photographique de la Lune. Publié par l'Observatoire de Paris. Premier fascicule (comprenant Introduction et 6 Planches). Paris, 1896; gr. Folio.

Digitized by Google

XVIII. SITZUNG VOM 9. JULI 1896.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 105, Abth. II. a., Heft II—IV (Februar bis April 1896).

Der Secretär legt Dankschreiben für bewilligte Subventionen von den Herren Prof. Dr. V. Uhlig und Prof. Dr. F. Becke in Prag vor.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt als Fortsetzung seiner photographischen Mondvergrösserungen 19 weitere Blätter von speciellen Gegenden des Mondes mit hierauf bezüglichen Erläuterungen.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. C. Freiherr von Ettingshausen übersendet eine Abhandlung: Über neue Pflanzenfossilien in der Radoboj-Sammlung der Universität Lüttich«.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner übersendet eine in Gemeinschaft mit Herrn E. Haschek, stud. phil., ausgeführte Arbeit: »Über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente« (IV. Mittheilung).

Herr Dr. Max Bamberger in Wien übersendet eine Arbeit: »Über den Nachweis von Argon in dem Gase einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien«.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup übersendet eine Abhandlung: »Über die Cincholoiponsäure«.

Das c. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet folgende sechs Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

Digitized by Google

1. »Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure« von G. Goldschmiedt und A. Kirpal.
2. »Über Allentricarbonsäureester« von G. Goldschmiedt und G. Knöpfer.
3. »Über Indolinone«, von Prof. Karl Brunner.
4. »Über β-Benzoylpicolinsäure und β-Phenylpyridylketon«, von Dr. Berthold Jeiteles.
5. »Zur Kenntniss der Arachinsäure«, von Max Baczewski.
6. »Zur Kenntniss der Wirkung des Aluminiumchlorids«, von Dr. Moriz Freund.

Das c. M. Herr Prof. Dr. H. Molisch übersendet eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von dem Herrn Privatdocenten Dr. A. Nestler ausgeführte Abhandlung, betitelt: »Untersuchungen über die Ausscheidung von Wassertropfen an den Blättern«.

Der Secretär legt eine Abhandlung von Prof. E. Waelsch an der k. k. technischen Hochschule in Brünn: »Über die Lame'schen Polynome zweiter Ordnung einer Form fünfter Ordnung« vor.

Herr Dr. Alfred Burgerstein in Wien übersendet eine Arbeit, betitelt: »Weitere Untersuchungen über den histologischen Bau des Holzes der Pomaceen nebst Bemerkungen über das Holz der Amygdaleen«.

Die Herren Professoren Dr. J. Mauthner und Dr. W. Suida in Wien übersenden eine gemeinsam ausgeführte Arbeit unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins« (IV. Abhandlung).

Herr Prof. Dr. V. Hilber in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Geologische Reise in Nord-Griechenland und Türkisch-Epirus 1895«.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach überreicht eine Abhandlung von Dr. Ludwig Mach, betitelt: »Weitere Versuche über Projectile«.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Boltzmann legt folgende drei Abhandlungen vor:

Die erste von ihm selbst unter dem Titel: »Über die Berechnung der Abweichungen der Gase vom Boyle-Charles'schen Gesetz und die Dissociation«.

Die zweite von Herrn Prof. Ignaz Klemenčič in Innsbruck: »Über permanente Magnete aus steirischem Wolframstahl«.

Die dritte von Herrn Theodor Wulf in Innsbruck: »Über Rückstandsbildung und Oscillationen bei verschiedenen Condensatoren«.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner legt einen kurzen vorläufigen Bericht über die zoologischen Arbeiten im Rothen Meere während der Expedition Sr. Majestät Schiff »Pola« in den Jahren 1895 und 1896 (von October 1895 bis Ende April 1896) vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchung von Dr. Fritz Blau: »Über die Einwirkung von Brom auf chlorwasserstoffsaure Salze und ein Verfahren zur exacten Bestimmung der beiden Halogene nebeneinander«.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben noch zwei andere Arbeiten aus seinem Laboratorium, nämlich:

1. »Studien über den Desoxaläther«, von A. Steyrer und W. Seng.
2. »Löslichkeitsbestimmungen von Salzen der Capronsäure und Önanthylsäure«, von E. Altschul.

Das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner legt eine Untersuchung vom Herrn Privatdocenten Dr. L. Réthi vor, welche im physiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführt wurde, betitelt: »Experimentelle Untersuchungen über den Schwingungstypus und den Mechanismus der Stimmbänder bei der Falsettstimme«.

Herr Prof. Sigm. Exner überreicht ferner eine Abhandlung von stud. med. Friedrich Schenk, Demonstrator am zahn-

Digitized by Google

ärztlichen Institute der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Die erste Unterkiefer- und Alveolenanlage«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung des Universitäts-Docenten und Adjuncten der k. k. Sternwarte in Prag Dr. Rudolf Spitaler, betitelt: »Bahnbestimmung des Kometen 1890 VII (Spitaler).

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien:

1. «Studien über Quercetin und seine Derivate.« (XII. Abhandlung), von Dr. J. Herzig.
2. »Über zwei isomere Nitrosophloroglucindiäthyläther,« von D. Moldauer.

Herr Dr. Heinrich Albrecht in Wien überreicht eine Arbeit, betitelt: »Beitrag zur vergleichenden Anatomie des Säugethierkehlkopfes«.

Digitized by Google

Über die Cincholoiponsäure

von

Zd. H. Skraup,
c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Die vor acht Jahren beschriebene Cincholoiponsäure $C_8H_{13}NO_4$ entsteht, wie spätere Untersuchungen gezeigt haben, nicht nur aus dem Cinchonin, sondern auch aus den bekannteren Chinabasen und deren Umwandlungsproducten, dem Chinicin und Cinchonicin, und ist desshalb die Feststellung ihrer Constitution für viele wichtige Alkaloide von Einfluss.

Eine genauere Untersuchung, als sie mir bisher möglich war, verdanke ich vor Allem dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Director Prof. Dr. A. Laubenheimer, der in dem Laboratorium der Höchster Farbwerke 7 *kg* Cinchonin nach dem von mir beschriebenen Verfahren oxydiren liess. Aus dem mir zugeschickten Oxydationsproduct konnte ich dann über $^1/_2$ *kg* der kostbaren Cincholoiponsäure darstellen. Auch Herrn Director Dr. Glaser in Ludwigshafen verdanke ich solches Ausgangsmaterial, aus welchem allerdings merkwürdigerweise zwar beträchtliche Mengen der Fractionen, die Cincholoipon liefern, aber fast keine Cincholoiponsäure, zu gewinnen waren. Ich statte beiden Herren für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ab.

Die Isolirung der Cincholoiponsäure lässt sich, wie ich gefunden habe, etwas vereinfachen. Ist bei der Oxydation des Cinchonins zuvor mit Kaliumpermanganat oxydirt worden, um es in Cinchotenin überzuführen und dann erst mit Chromsäure,

Digitized by Google

so ist es nach Entfernung der Cinchoninsäure und Überführung der syrupösen Säuren in das Barytsalz hinreichend, wenn dieses aus der wässerigen Lösung heiss mit Alkohol ausgefällt und die pflasterähnliche Fällung zwei- bis dreimal mit 50-procentigem Alkohol heiss durchgeknetet wird. Das so gereinigte rohe Barytsalz mit Schwefelsäure zerlegt und mit Salzsäure angesäuert, liefert concentrirt dann ohneweiters die Salzsäureverbindung der Cincholoiponsäure.

Man erspart hiedurch die früher vorgenommene Umwandlung ins Bleisalz.

Bei der Reinigung der Salzsäureverbindung wurde ferner das Waschen der Krystallisationen statt mit Alkohol mit concentrirter Salzsäure vorgenommen. Diese löst allerdings etwas mehr auf, man vermeidet dabei aber die bei Anwendung von Waschalkohol unvermeidliche theilweise Esterification der Säure, durch welche die Krystallisation der Mutterlaugen beeinträchtigt wird und erspart so das oft wiederholte Eindampfen der Laugen mit Salzsäure, das nothwendig ist, um die Ester zu zerstören.

Von einer in den Mutterlaugen der salzsauren Cincholoiponsäure vorhandenen neuen Säure wird später die Rede sein.

Die früheren Untersuchungen haben ergeben, dass die Cincholoiponsäure in Metallsalzen nur einbasisch auftritt, in Form ihrer Nitrosoverbindung und des Acetylderivates aber zweibasisch, ebenso zweibasisch bei der Esterification reagirt, welche Thatsachen für zwei Carboxyle sprechen. Die Bildung des Nitrosoderivates und die Acetylirung sprechen für die Imidogruppe, die grosse Beständigkeit den mannigfachsten Eingriffen gegenüber für die Ringbildung, und da überdies bei der Zinkstaubdestillation Pyridin entstand, war für sie die Constitution einer Methylpiperidindicarbonsäure sehr wahrscheinlich. Es war aber der directe Beweis nicht erbracht, dass die Stammsubstanz das Piperidin sei, und betreffend der Stellung der Seitenketten war damals nur festzustellen, dass ein Carboxyl die β-Stellung haben müsse, da es aus dem Äthyl entsteht, für welches im Cincholoipon die β-Stellung bewiesen ist. Seinerzeit habe ich zwar neben Pyridin bei der Zinkstaubdestillation auch eine kleine Menge einer höher siedenden Base

Digitized by Google

erhalten, die oxydirt Nicotinsäure gab, woraus auf die β- oder β′-Stellung des Methyls zu schliessen war.

Königs[1] hat aber aus dem Merochinen durch Erhitzen mit Sublimat und Salzsäure auf 250—260° eine Base $C_8H_{11}N$ erhalten, die oxydirt neben Cinchomeronsäure die Homonicotinsäure gegeben hat, die Oechsner de Coninck[2] und Hoogewerft und van Dorp,[3] letztere aus dem γ-Methylchinolin dargestellt haben. Die Base von Königs ist in Folge dessen das β-Äthyl-γ-Methylpyridin und darnach muss die Methylgruppe im Merochinen und in der Cincholoiponsäure, die ja auch aus dem Merochinen entsteht, in der γ-Stellung sein.

Meinen früheren Versuchen ist entgegenzustellen, dass sie mit nichtkrystallisirtem Material ausgeführt wurden, desshalb dem verwendeten Bleisalz der Cincholoiponsäure noch Cincholoipon anhaften konnte, was die Bildung der erwähnten kleinen Mengen Nicotinsäure erklären würde.

Aber auch die schöne Untersuchung von Königs ist in einer Richtung nicht ganz einwandfrei. Das Merochinen enthält keine Äthyl-, sondern, wie ich auseinandergesetzt habe,[4] eine Vinylgruppe. Die Verwandlung in ein Methyläthylpyridin ist demnach kein ganz einfacher Oxydationsprocess und darum eine Wanderung des Methyls nicht ganz ausgeschlossen.

Da nun in der Cincholoiponsäure das Vinyl nicht mehr vorhanden ist, fällt bei ihr jene Veranlassung zur Umlagerung weg und desshalb ist ihre Verwandlung in Pyridinderivate massgebender.

Diese ist in verschiedenster Weise versucht worden. Beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid explodirten regelmässig die Einschlussröhren, nach anhaltendem Kochen mit Silberoxyd war nur unveränderte Substanz nachzuweisen, endlich führte das Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zum Ziel, durch welches Königs vor längerer Zeit das Piperidin in Pyridin übergeführt hat.

---

[1] Berl. Ber. 27, 1503.

[2] Ann. chim. phys. 5, 27, 496.

[3] Recq. trav. chim. 2, 21.

[4] Monatshefte für Chemie, 1895.

Digitized by Google

Einwirkung erhitzter Schwefelsäure.

Wird die Salzsäureverbindung der Cincholoiponsäure, gelöst in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 260—270° erhitzt, so entweicht zunächst Salzsäure und dann in regelmässigem Strome Schwefeldioxyd und die Lösung wird schwach bräunlich. Es entstehen flüchtige Basen, deren Menge nach zweistündigem Erhitzen nicht mehr zunimmt. Sie beträgt dann 33% des Gesammtstickstoffs.

Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich keine, nach Zusatz von Ätzkali nur wenig humöse Flocken ab; es wurde mit Ätzkali übersättigt, mit Wasserdampf destillirt, das Destillat nach dem Ansäuern mit Salzsäure eingedampft und mit Alkohol extrahirt, wobei Salmiak zurückblieb, dessen Menge etwa 10% des basischen flüchtigen Stickstoffs, also etwa 3% des Gesammtstickstoffs der Cincholoiponsäure entsprach.

Der Rückstand der alkoholischen Lösung wurde fractionell mit Platinchlorid gefällt. Anfangs schied sich bloss Platinsalmiak, dann ein Gemisch dieses mit mikroskopischen sechsseitigen Tafeln ab, in den späteren Fällungen nur diese aus, die letzte Mutterlauge freiwillig verdunstet gab grosse viereckige Prismen.

Die Hauptfraction wurde analysirt, sie war krystallwasserfrei. —

0·2434 *g* gaben 0·2159 *g* CO_2, 0·0605 *g* H_2O und 0·0809 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_6H_7N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C	24·16	24·18
H	2·64	2·76
Pt	32·72	33·24

Es hatte sich somit ein Methylpyridin gebildet.

Da der Schmelzpunkt des Platinsalzes bei 237—239° liegt (die nach der Hauptfraction ausfallende Partie schmolz sogar bei 244°), nach Ladenburg der des γ-Pikolins bei 231° liegt und jene des α- und β-Pikolins viel niedriger schmelzen, liegt die γ-Verbindung vor. Das wurde durch die Oxydation bestätigt.

Digitized by Google

Die aus 12 *g* Cincholoiponsäurechlorhydrat dargestellten Basen wurden nach der Titration mit Salzsäure wieder übergetrieben und mit der theoretisch nöthigen Menge Kaliumpermanganat (140 cm^3 dreiprocentige Lösung) oxydirt.

Die Einwirkung ist äusserst träge, bei langsamem Zufliessen ist mit Ausnahme der ersten Tropfen eine Veränderung nicht zu bemerken, es wurde desshalb bald der ganze Rest der Chamäleonlösung zugefügt und am Wasserbad bis zur nahezu völligen Entfärbung erhitzt, was über 6 Stunden dauerte. Nach Zusatz von Schwefeldioxyd wurde filtrirt, mit Schwefelsäure genau neutralisirt und durch Eindampfen und Extrahiren mit Alkohol ein organisches Kalisalz gewonnen, das in der Kälte mit Kupferacetat vermischt ein schön himmelblaues Kupfersalz abschied. Aus diesem entstand eine in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Säure, die anfangs im geschlossenen Röhrchen bei 304° schmolz, wiederholt umkrystallisirt ihren Schmelzpunkt bis auf 317° erhöhte, im Übrigen aber der γ-Pyridincarbonsäure sich sehr ähnlich verhielt.

0·1356 *g* gaben 0·2888 *g* CO_2 und 0·0512 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_5NO_2$	Gefunden
C	58·53	58·09
H	4·06	4·19

Die Säure unterscheidet sich von der γ-Pyridincarbonsäure nach den vorliegenden Angaben durch den höheren Schmelzpunkt und weiter dadurch, dass sie ein himmelblaues, letztere ein blaugrünes Kupfersalz gibt. Als die γ-Pyridincarbonsäure aber aus Cinchoninsäure zum Vergleich dargestellt wurde, zeigte sich, dass diese nach genügender Reinigung auch bei 317° schmilzt und dass beide Präparate ein himmelblaues Kupfersalz geben, wenn ihre zuvor neutralisirte Lösung gefällt wird, ein blaugrünes, wenn man die Lösung der freien Säuren verwendet. Die lichtblaue Fällung bildet mikroskopische, unregelmässige Blättchen, die blaugrüne löst sich in spitze Prismen mit vereinzelten länglichen Tafeln auf.

Digitized by Google

Aus Vorstehendem geht hervor, dass der von Königs gezogene Schluss, im Piperidinring der sogenannten zweiten Hälfte des Chinins, Cinchonins etc. sei ein Methyl in der γ-Stellung, vollständig zutreffend ist.

Ausser Ammoniak und γ-Pikolin entstehen beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure noch zwei Säuren, die in Form ihrer Platin- und Goldverbindungen folgendermassen isolirt wurden.

Der nach dem Abblasen des Pikolins verbleibende alkalische Rückstand wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, das Kaliumsulfat durch Auskrystallisiren und endlich durch Alkohol entfernt und hierauf Silbernitrat zugefügt. Es fiel reichlich ein amorphes Silbersalz aus, das mit Schwefelwasserstoff zersetzt einen rothbraunen Syrup liefert, der durch systematische Behandlung mit Alkohol und Wasser von einem wasserunlöslichen Harz befreit und in zwei weitere Fractionen zerlegt wurde, von denen die eine in Alkohol nicht, die andere sehr leicht löslich war. Aus beiden fielen auf Zusatz von Kupferacetat dunkelbraune Fällungen, die mit Schwefelwasserstoff zerlegt unkrystallisirbare dunkelrothe Syrupe gaben. Die Filtrate der Kupfersalze gaben aber nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff mit Platin- und Goldchlorid Krystallisationen, und zwar wurde jenes aus dem alkoholunlöslichen Theil viel reichlicher durch Gold-, jenes aus dem alkohollöslichen vollständiger durch Platinchlorid gefällt.

Die Fällung mit Gold vermehrte sich noch bei langsamer Verdunstung, sie musste von der dicken Mutterlauge durch Streichen auf Thon befreit werden. In kaltem Wasser blieb nur ein kleiner Theil ungelöst und über Schwefelsäure krystallisirten dann mikroskopische, schmale Blätter, die aus Wasser, welches sie sehr leicht aufnimmt, nochmals umkrystallisirt, bei 174° schmelzen.

0·2359*g* bei 105° getrocknet gaben 0·1523*g* CO_2, 0·0541*g* H_2O und 0·0926*g* Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_{13}NO_2AuCl_4H$	Gefunden
C	17·39	17·60
H	2·68	2·54
Au	40·76	39·21

Digitized by Google

Die lufttrockene Substanz enthält 1·59% Wasser, $^1/_2$ Mol. Krystallwasser erfordert einen Verlust von 1·9%.

Die dem Goldsalz zu Grunde liegende basische Substanz hat also die Zusammensetzung einer Methylpiperidinmonocarbonsäure.

Der Platinniederschlag, der im alkohollöslichen Theil des Syrups entstanden war, liess sich durch Anrühren und Waschen mit absolutem Alkohol isoliren. Er wurde mit concentrirter Salzsäure verrieben, die nur einen kleinen Theil, vielleicht Kaliumplatinchlorid, ungelöst liess. Die Lösung wurde nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser 24 Stunden stehen gelassen, dann über Schwefelsäure verdunstet. Es entstanden orangegelbe Krystallkörner, die unter vorhergehendem Sintern bei 200—202° unter Gasentwicklung schmelzen, in Wasser ziemlich schwer, in verdünnter Salzsäure in der Wärme leicht löslich sind.

0·2596 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·2233 *g* CO_2, 0·0878 *g* H_2O und 0·0692 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_7H_{13}NO_2)_2PtCl_6H_2$	Gefunden
C	24·14	23·46
H	4·02	3·76
Pt	28·10	26·65

Die lufttrockene Substanz verliert beim Trocknen 4·20%, für $1^1/_2$ Mol. H_2O berechnet sich 4·00.

Das Platin lag im Verbrennungsschiffchen bis an den Rand so locker, dass ein kleiner Verlust nicht unmöglich ist. Zur Wiederholung der Analyse fehlte Substanz; immerhin lassen die ermittelten Zahlen den Schluss zu, dass abermals eine Methylpiperidincarbonsäure vorliegt. Ausserdem ist der Nachweis möglich, dass diese nicht identisch mit jener des Goldsalzes ist.

Denn ganz abgesehen davon, dass das Gold- und Platinsalz aus in Alkohol sehr verschieden löslichen Fractionen entstanden sind, bestehen zwischen ihnen auch sonst noch Unterschiede. Werden sie mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so liefert

Digitized by Google

das erstere schon beim Eindampfen relativ schwer lösliche Nadeln. Das Platinsalz gibt einen zunächst ganz amorphen Rückstand, der aber bald völlig krystallinisch erstarrt und mit Goldchlorid eine Fällung gibt, die aus kleinen Platten besteht, bei 197—198° schmilzt, also verschieden von dem anderen Goldsalz ist.

Wenn man alle die Vorgänge in Betracht zieht, nach welchen diese zwei isomeren Säuren isolirt worden sind, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass sie assymmetrische Modificationen ein und derselben Säure sein sollten; viel wahrscheinlicher ist es, dass die beiden Säuren structurverschieden und derart entstanden sind, dass von den zwei Carboxylen der Cincholoiponsäure zum Theil das eine, zum Theil das andere abgespalten worden ist. Dann ergibt sich aber weiter, dass die zwei Carboxyle in der Cincholoiponsäure nicht an ein und demselben Kohlenstoff sitzen können.

Gewisse Beziehungen dieser zwei Carboxylgruppen lehrte die

Acetylirung der Cincholoiponsäure.

Wird die fein gepulverte Salzsäureverbindung mit dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid im Wasserbad erwärmt, so geht sie allmälig in Lösung. Es wurde noch einige Zeit vor dem Rückflusskühler gekocht, zunächst bei gewöhnlichem Druck auf etwa ein Drittel, dann im Vacuum vollständig abdestillirt. Der amorphe Rückstand, der chlorfrei ist, löst sich in absolutem Alkohol leicht; auf Ätherzusatz fällt ein rasch erstarrendes Öl, das durch nochmaliges Lösen und Fällen gereinigt wurde. Die Mutterlaugen liefern noch weitere Antheile der Krystalle, schliesslich bleibt ein amorpher Rest.

Die Krystalle sind ziemlich grosse Prismen, ganz weiss und schmelzen unscharf bei 130—131° unter vorhergehendem Erweichen.

0·1814 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·3785 *g* CO_2 und 0·0978 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{12}NO_4 . C_2H_3O$	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}NO_3 . C_2H_3O$
C	52·40	56·90	56·87
H	6·29	5·99	6·15

Digitized by Google

Die gefundenen Zahlen weichen von jenen, die sich für die einfach acetylirte Säure berechnen, stark ab, stimmen aber gut für ein acetylirtes Anhydrid der zweibasischen Cincholoiponsäure.

Aus diesem lässt sich die acetylirte Säure auch leicht gewinnen, wenn man es mit etwa dem dreifachen Gewichte warmen Wassers übergiesst; beim Umrühren tritt völlige Lösung ein und nach dem Eindampfen am Wasserbade mit Zuhilfenahme eines kräftigen Luftstromes und weiterem Concentriren über Schwefelsäure verbleibt ein farbloser Syrup, der viele Monate bestehen kann, aber augenblicklich krystallisirt, wenn schon krystallisirte Substanz eingetragen wird. Man erhält so einen strahlig krystallinischen Kuchen, der nach scharfem Pressen auf Thon bei 168° schmilzt.

0·1843 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·3557 *g* CO_2 und 0·1107 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	52·40	52·62
H	6·29	6·66

Die wässerige Lösung mit Kupferacetat vermischt, scheidet beim Erwärmen eine aus mikroskopischen Kügelchen bestehende Fällung von intensiv grüner Farbe ab, die sorgfältig gewaschen, auf Thon getrocknet wurde, wobei sie hornartig eintrocknete.

0·3606 *g* des lufttrockenen Salzes gaben 0·4490 *g* CO_2, 0·1819 *g* H_2O und 0·0829 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{10}(C_2H_3O)NO_4Cu+2H_2O$	Gefunden
C	36·80	36·47
H	5·21	5·60
Cu	19·32	18·36

Digitized by Google

Bei meinen ersten Untersuchungen[1] habe ich dieselbe Säure, aber in amorphem Zustande schon in der Hand gehabt, aus dieser ein äusserlich ähnliches, aber basisches Kupfersalz dargestellt. Das jetzige ist das neutrale und wird die zweibasische Natur der Cincholoiponsäure dadurch noch viel bestimmter erwiesen als bisher.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Dieselbe wurde in der Absicht versucht, das primär entstehende Säurechlorid durch fortgesetzte Einwirkung zu oxydiren und so gechlorte Pyridinderivate zu erhalten. Dieses wurde nicht erreicht; da aber eines der Reactionsproducte eine ganz eigenthümliche Zusammensetzung zeigt, sei die Reaction erwähnt.

Wird die feinstgepulverte Salzsäureverbindung der Cincholoiponsäure mit dem $7^1/_2$-fachen Gewicht Phosphorpentachlorid vermischt, so tritt nach einiger Zeit schwache Temperaturerhöhung und leichtes Zusammenbacken ein; am Wasserbade dann Verflüssigung und Gasentwicklung, die stundenlang anhält; bei Erhitzen im Ölbade auf 120—130° wird sie noch stärker, ist aber nach 4 Stunden beendet.

Wird nun der beim Erkalten erstarrende gelbe Kolbeninhalt, der viel unverändertes Phosphorchlorid enthält, in eiskaltes Wasser eingetragen, so löst er sich unter Abscheidung eines gelben Öles, das bald hart und bröcklich wird. Fein zerrieben, filtrirt und gewaschen wiegt es im Vacuum getrocknet 60% des Ausgangsmaterials.

Das Filtrat enthält organische Substanz, die aber von Phosphaten nicht zu trennen war.

Die gelbe Verbindung wurde aus Alkohol, der sie sehr leicht löst, nochmals mit Wasser gefällt und vacuumtrocken analysirt.

I. 0·1985 *g* gaben 0·2491 *g* CO_2 und 0·0591 *g* H_2O.
II. 0·2480 *g* gaben mit Kalk geglüht 0·4209 *g* AgCl.
III. 0·2124 *g* gaben mit NO_3H nach Carius oxydirt 0·3628 *g* AgCl und 0·1204 *g* $Mg_2P_2O_7$.
IV. 0·2466 *g* gaben 9·7 *cm*³ N bei 19°5 und 739 *mm*.

[1] Monatshefte für Chemie, 1888, 791.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	34·22	—	—	—
H	3·30	—	—	—
Cl	—	41·96	42·23	—
P	—	—	15·78	—
N	—	—	—	4·42

Aus den Analysen geht hervor, dass der Sauerstoff vollständig ausgetreten ist. Eine einfache Formel lässt sich nicht rechnen, am ehesten stimmen die Analysen auf die Zusammensetzung $C_{27}H_{30}P_5Cl_{11}N_3$.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	34·0	34·22
H	3·1	3·30
Cl	41·0	42·09
P	17·3	15·78
N	4·4	4·42

Wahrscheinlich liegt ein Gemenge vor, das mangels jedes Krystallisationsvermögens nicht zu trennen war.

Die Substanz wird von kochendem Barytwasser nicht angegriffen, verdünnte Säuren lösen nicht, kochende Salzsäure und Salpetersäure lösen. Beim Eindampfen fällt die Verbindung anscheinend aber unverändert wieder aus. Alle Versuche, krystallisirende salzartige Derivate oder Spaltungsproducte darzustellen, blieben vergeblich.

Wird das Phosphorpentachlorid vermindert, so entsteht die Verbindung in geringerer Menge. Bei einem dieser Versuche wurde der Überschuss von Phosphorpentachlorid nach der Reaction mit Essigsäure zerstört, im Vacuum vollständig zur Trockene gedampft und das Filtrat der unlöslichen Phosphorverbindung mit Bleicarbonat gekocht. Hiebei wurde eine unlösliche und eine lösliche Bleiverbindung erhalten; die aus ihnen isolirten Säuren blieben aber auch amorph.

Digitized by Google

Oxydation der Cincholoiponsäure.

Chromsäure-Schwefelsäuremischung greift die Cincholoiponsäure nur bei sehr grosser Concentration, dann aber sehr energisch an, wobei Kohlensäure und Blausäure frei werden. Aus dem Oxydationsproduct konnte nur unveränderte Säure isolirt werden.

Etwas günstigere Erfolge wurden nach verschiedenen Fehlversuchen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erreicht. Folgendes Verfahren gab die relativ beste Ausbeute.

10 *g* der Salzsäureverbindung wurden mit Silberoxyd genau zerlegt, das Filtrat auf 150 cm^3 und zu 350 cm^3 einer Lösung von 14·2 *g* Permanganat gebracht, die auf fast 0° gekühlt war und bei Winterkälte sich selbst überlassen. Nach 24 Stunden war sie wenig, nach 46 Stunden merklich, nach 3 Tagen ganz entfärbt. Der abgeschiedene Braunstein, in üblicher Weise mit SO_2 gelöst, lieferte nur Spuren von organischen Salzen; ebenfalls nur kleine, zur Untersuchung unzureichende Mengen solcher gingen bei Aufarbeitung des Filtrates in die letzten Fractionen des auskrystallisirten Kaliumsulfates über. Die alkoholische Lösung der das Hauptproduct enthaltenden Salze wurde durch Zufügung von concentrirter Schwefelsäure vom Kalium befreit, dann mit Baryt genau ausgefällt und so ein Syrup erhalten, der nicht krystallisirte, aber mit Salzsäure angesäuert durch Impfen mehr als die Hälfte der ursprünglich angewendeten Substanz auskrystallisiren liess. Die Mutterlauge concentrirt gab weitere Mengen; als endlich nichts mehr auskrystallisirte, wurde mit Silberoxyd genau ausgefällt und eingedampft. Es krystallisirte manchmal direct, meist erst nach dem Impfen, Cincholoiponsäure aus, und konnten so verschiedene Fractionen erhalten werden, von denen einige beim Lösen in Wasser ein krystallinisches Pulver hinterliessen, das viel schwerer löslich war als die Cincholoiponsäure und in Schmelzpunkt, Krystallform, in der Fähigkeit, ein gut charakteristisches Golddoppelsalz zu liefern, sich von dieser bestimmt unterschied.

Es gelang nicht, zur Analyse genügende Mengen zu erhalten; die Schmelzpunkte, die Form, die Löslichkeit und alle

Digitized by Google

sonstigen Eigenschaften der Säure und ihres Goldsalzes zeigten aber, dass sie bestimmt identisch ist mit einer Säure, die ich aus den Mutterlaugen der Salzsäureverbindung der Cincholoiponsäure isolirt und eingehender untersucht habe und die Loiponsäure heissen soll.

Loiponsäure.

Bei der Darstellung der Cincholoiponsäure aus dem in der Einleitung erwähnten Barytsalz durch Ausfällen mit Schwefelsäure und Eindampfen der mit Salzsäure übersäuerten Lösung liefern anfänglich die Mutterlaugen entsprechend concentrirt und mit Krystallen geimpft neue Krystallisationen, später aber erhält man dicke Syrupe, die nach monatelangem Stehen nur sehr wenig Krystalle ansetzen. Aus diesen erhielt ich zunächst durch ein sehr umständliches Verfahren kleine Mengen einer neuen Säure, das schliesslich in folgender relativ einfacher Art abgeändert werden konnte.

Die dicken Mutterlaugen werden zunächst durch Ätzbaryt von Schwefelsäure, die in kleinen Mengen stets vorhanden ist, dann durch Schwefelwasserstoff von Schwermetallen befreit und dann durch die genau hinreichende Menge von Silberoxyd die Salzsäure ausgefällt. Dabei ist zu beachten, dass die in Lösung befindlichen Säuren schwer lösliche Silbersalze geben, die durch überschüssiges Silberoxyd ausgefällt werden. Es erwies sich aber gar nicht vortheilhaft, diese Eigenschaft bei der Trennung zu verwerthen. Man erkennt leicht, ob mehr als nöthig Silberoxyd eingetragen worden ist an der dann eintretenden emulsionsartigen Beschaffenheit des Niederschlages und ebenso leicht den Punkt der Ausfällung des Silberüberschusses daran, dass bei Zusatz von Salzsäure jene verschwindet und die käsigen Flocken des Chlorsilbers sich rasch absetzen. Wird bei mässiger Wärme gearbeitet und das Silberoxyd unter kräftigem Schütteln allmälig eingetragen, so ist der Silberniederschlag so gut wie frei von organischer Substanz.

Filtrat und Waschwasser vom Chlorsilber werden zum nicht zu dicken Syrup eingedampft, der je nach Umständen nach Stunden oder auch nach vielen Tagen kleine Krystallkörner ansetzt, die sich langsam vermehren. Hat man schon

Digitized by Google

krystallisirte Substanz, so befördert ihr Einsäen die Krystallisation natürlich. Man kann sich diese derart verschaffen, dass man eine Probe in dünner Schicht stark eindampft und zur Wasseranziehung an nicht zu trockene Luft bringt. Meist nach einem Tage hat sich der Syrup durch mikroskopische Krystalle getrübt, welche in die Hauptmenge gebracht, dann ziemlich rasches Anschiessen bewirken. Man kratzt innerhalb einiger Tagen mit dem Glasstab, saugt dann ab; die Mutterlauge liefert concentrirt noch ein bis zwei Krystallisationen.

Aus den Oxydationsproducten von 4 *kg* Cinchonin erhält man derart 30 *g* eines in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Krystallpulvers, das unter Zuhilfenahme von Thierkohle aus heissem Wasser wiederholt umkrystallisirt, bei langsamem Erkalten ziemlich grosse, derbe, unregelmässige Prismen liefert, die in compakten Krystallen immer einen schwachen Graustich haben. Von heissem Wasser brauchen sie etwa 20 Theile, von kaltem viel mehr zur Lösung, in Alkohol sind sie auch in der Hitze fast unlöslich, Alkalien und Mineralsäuren lösen dagegen sehr leicht. Die wässerige Lösung bleibt sehr lange übersättigt.

Im Capillarrohr schmilzt sie unter vorhergehendem starken Sintern und Braunwerden unter Aufschäumen bei 259—260°.

Sie ist krystallwasserfrei und nach der Formel $C_7H_{11}NO_4$ zusammengesetzt.

0·2346 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·4174 *g* CO_2 und 0·1344 *g* H_2O.
0·2400 *g* gaben 17·6 cm^3 N bei 18° und 724·5 *mm*.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	48·55	48·51
H	6·35	6·36
N	8·09	8·12

Sie reagirt als eine basische Säure, denn 0·1490 *g* brauchten 8·45 cm^3 $^1/_{10}$-Normalkalilauge, für 1 Mol. KOH berechnet 8·26.

Königs[1] erwähnt, dass er mit Bernhart gelegentlich der Darstellung der Cincholoiponsäure eine krystallisirte, wasser-

[1] Berl. Ber. 1895, II, S. 1987.

Digitized by Google

haltige Säure erhalten hat, die über 300° schmilzt und nach der Formel $C_7H_9NO_3$ oder $C_7H_{11}NO_3$ zusammengesetzt ist. In ersterem Falle könnte das Anhydrid der Loiponsäure vorliegen, was aber mit dem Wassergehalt nicht zusammenpassen würde. Ich konnte soviel feststellen, dass die Loiponsäure auch bei 140° nicht an Gewicht abnimmt und dass bei verschiedenen Trennungsverfahren, die ich sonst vorgenommen habe, mir niemals eine Säure, auf die die Beschreibung von Königs passt, aufgestossen ist. Diese muss wohl durch secundäre Processe entstanden sein.

Salzsäureverbindung. Die Lösung in überschüssiger Chlorwasserstoffsäure scheidet beim Eindunsten dicke, grosse, flächenreiche Prismen ab, die in Wasser sehr leicht, in concentrirter Salzsäure sehr schwierig löslich sind. Sie erinnern in jeder Beziehung an das Chlorhydrat der Cincholoiponsäure, schmelzen aber viel höher, und zwar unscharf bei 216—220°.

Dieselbe Verbindung entstand als die feingepulverte Säure behufs Esterification in absolutem Alkohol suspendirt und dem Salzsäuregas eingeleitet wurde. Die Säure ging zuerst in Lösung und dann fiel ein schweres Krystallpulver aus; die mit I und III bezeichneten Analysen wurden mit diesem ausgeführt; anscheinend war es mit etwas unverbundener Säure vermischt.

I. 0·1872 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·2821 *g* CO_2 und 0 0914 *g* H_2O.
II. 0·1726 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·2551 *g* CO_2 und 0·0893 *g* H_2O.
III. 0·2190 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·1410 *g* AgCl

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_{11}NO_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	40·12	41·02	40·48	—
H	5·73	5·63	5·73	—
Cl.....	16·86	—	—	15·92

Wird zur wässerigen Lösung Platinchlorid gegeben, so scheidet sich erst vor völligem Eintrocknen ein strahlig krystallinisches Platindoppelsalz aus. Nach Zusatz von Goldchlorid fällt aber bald ein Öl, das kurz darauf in schöne, regelmässige, viereckige Tafeln übergeht. Diese sind in kaltem Wasser nur

Digitized by Google

mässig leicht löslich, sehr leicht aber in warmem Wasser und schmelzen bei 201—202°.

0·4287 *g* bei 115° getrocknet hinterliessen 0·1647 *g* Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_{11}NO_4AuCl_4H$	Gefunden
Au	38·29	38·41

0·4426 *g* verloren 0·0139 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

Berechnet für 1 Mol. H_2O	Gefunden
3·38	3·14

Das Goldsalz scheidet bei anhaltendem Kochen Gold ab. Die Goldabscheidung ist noch reichlicher, wenn die Loiponsäure in überschüssigem Goldchlorid anhaltend im Wasserbad erwärmt wird, wobei Kohlendioxyd entweicht. Die Reduction hört aber bald auf, es ist nur etwa ein Zehntel des Goldes abgeschieden, welches bei der Oxydation zu einem Pyridinderivat hätte ausfallen sollen, und in der vom Gold abfiltrirten Lösung war ausser Loiponsäure nichts anderes nachzuweisen.

Das Kalisalz ist in Alkohol nicht, in Wasser sehr leicht löslich und bildet eine aus mikroskopischen Blättern bestehende strahlige Masse.

Acetylirung der Loiponsäure.

2 *g* feingepulvert gingen beim Kochen mit der zehnfachen Menge Anhydrid erst nach dreistündigem Kochen in Lösung, die dann im Vacuum abdestillirt wurde. Der Rückstand war in Alkohol sehr schwer, aber leicht in Eisessig löslich. Die Lösung über Kalk und Schwefelsäure gestellt, schied allmälig weisse Krystallwarzen ab, die abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und auf Thon getrocknet wurden. Sie schmelzen unscharf bei 161° bis 163°.

Digitized by Google

0·2173 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·4381 *g* CO_2 und 0·1118 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_{10}NO_4C_2H_3O$	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8NO_3C_2H_3O$
C	50·20	55·00	54·78
H	6·08	5·75	5·63

Es ist also geradeso wie bei der Cincholoiponsäure Acetylirung und gleichzeitig Abspaltung von Wasser eingetreten.

Löst man dieses acetylirte Anhydrid in wenig warmem Wasser auf, so scheiden sich allmälig Krystalle aus, die in Wasser merklich schwerer löslich sind, als das Anhydrid und bei 204° schmelzen; sie sind die acetylirte Loiponsäure.

0·2051 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·3781 *g* CO_2 und 0·1115 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	50·20	50·27
H	6·08	6·05

Esterification der Loiponsäure.

Wird in die Suspension von Loiponsäure in Alkohol Salzsäuregas eingeleitet, so geht sie, wie schon früher erwähnt, vorübergehend in Lösung, worauf dann die schweren Krystalle der Salzsäureverbindung ausfallen. Erst nach lange fortgesetztem Einleiten und Erwärmen gehen sie dann wieder in Lösung. Diese gab eingedampft weder bei längerem Stehen noch Vermischen mit Äther etc. eine Krystallisation, aber auf Zusatz von Platinchlorid ein relativ schwerlösliches Chloroplatinat, das kein Krystallwasser enthält.

0·3013 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·3351 *g* CO_2 und 0·1201 *g* H_2O.
0·2110 *g* gaben 0·0471 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $[C_7H_9NO_4(C_2H_5)_2]_2PtCl_6H_2$	Berechnet für $[C_7H_{10}NO_4C_2H_5]_2PtCl_6H_2$	Gefunden
C	30·41	26·60	30·33
H	4·60	3·94	4·42
Pt	22·48	24·01	22·32

Digitized by Google

Aus der Zusammensetzung des Platinsalzes folgt, dass die Loiponsäure ebenso wie die Cincholoiponsäure bei der Esterification zwei Äthylgruppen bindet, also zwei Carboxyle besitzt, während sie Alkalien gegenüber nur einbasisch fungirt.

Wie schon früher erwähnt worden ist, liefert die Cincholoiponsäure mit Permanganat oxydirt, kleine Mengen einer Säure, die nach Schmelzpunkt, Löslichkeit, Form und ebenso nach den Eigenschaften des charakteristischen Goldsalzes Loiponsäure ist. Da diese ebenso zwei Carboxylgruppen besitzt und eine Imidverbindung sein muss, da sie eine Acetylisobindung ohne Austritt von Sauerstoff gibt, beruht die Oxydation der Cincholoiponsäure in Loiponsäure auf Verlust des Methyls. Man kann nun annehmen, dass intermediär das Methyl ins Carboxyl übergegangen und die so entstandene Tricarbonsäure unter Abstossung von 1 Mol. CO_2 in die zweibasische Loiponsäure übergegangen ist. Über die Beständigkeit der Polycarbonsäuren des Piperidins weiss man noch so wenig, dass die Wahrscheinlichkeit einer solchen Kohlensäureabspaltung und darum diese Erklärung sehr unsicher ist.

Es wäre anderseits möglich, und die grosse Widerstandsfähigkeit der Cincholoiponsäure bei der Oxydation spricht nicht dagegen, dass in ihr kein isolirtes Methyl, sondern ein Essigsäurerest vorhanden ist, der oxydirt nur ein Carboxyl liefern kann. Das würde für die Annahme sprechen, die Königs für die Constitution der »zweiten« Chininhälfte ausgesprochen hat.

Für diese würde auch die Fähigkeit der Cincholoiponsäure und Loiponsäure stimmen, leicht Anhydride zu geben, denn erstere wäre dann eine ringsubstituirte Glutar-, letztere eine Bernsteinsäure, da ja das Methyl, beziehlich der Essigsäurerest bestimmt in der γ-Stellung und das eine Carboxyl, welches aus der β-ständigen Vinylgruppe entsteht, bestimmt in der β-Stellung sich befinden.

Das vorliegende Material ist aber doch noch zu dürftig, um diese Fragen, welche sich um die letzten Zweifel über structurelle Constitution des Chinins etc. drehen, endgiltig zu beantworten.

Digitized by Google

Trockene Destillation der Cincholoiponsäure mit Kalk.

Aus den Spaltungskörpern der Chinabasen, die man als Piperidinderivate betrachtet, wie Cincholoipon, Merochinen, Cincholoiponsäure, ist man zum Piperidin, beziehlich einfacheren Piperidinderivaten bisher nicht gelangt. Zweifel, ob ein derartiger Zusammenhang thatsächlich besteht, sind nicht so überflüssig, als es aussehen könnte. Wenn man die zahlreichen Übergänge zwischen der Pyrrol- und Pyridinreihe in Betracht zieht, so ist es trotz der verschiedenen Reactionen, die von den genannten Abbauproducten der Chinabasen zu zweifellosen Pyridinabkömmlingen geführt haben, noch gar nicht ausgeschlossen, dass jene in Wirklichkeit Pyrrolidinderivate und nicht Piperidine sind. Hiezu kommt noch, dass manche Reactionen anormal verlaufen, Cincholoipon und Merochinen geben mit Zinkstaub destillirt nicht Methyläthylpyridin, das zu erwarten wäre, sondern nur Äthylpyridin. Cincholoiponsäure gibt fast nur Pyridin, und das Picolin, das entstehen sollte, nur ganz untergeordnet.

Darum wurde versucht, durch die im Titel genannte Reaction die beiden Carboxyle abzuspalten und die Kernsubstanz zu isoliren, die ein Methylpiperidin oder ein Dimethylpyrrolidin etc. sein kann.

Um möglichst innige Mischungen mit dem überschüssigen Kalk zu erreichen, empfiehlt es sich, folgendermassen zu verfahren. Je 10 *g* der salzsauren Cincholoiponsäure werden in 100 *g* Wasser gelöst, mit 100 *g* Kalk, der zuvor fein gelöscht worden ist, verrührt und der dicke Brei auf der Innenfläche einer grossen, im Wasserbade erhitzten Kupferschale gleichmässig vertheilt. Er wird, so behandelt, ziemlich rasch staubtrocken und dann in Mengen von 20 *g* aus Eisenröhren destillirt, die an dem einen Ende eine Vorlage tragen, die mit Wasser gekühlt und mit U-Röhren verbunden ist, die feuchte Glasperlen enthalten, am anderen Ende mit Dampf gespeist werden können. Man erhitzt sehr allmälig und lässt von dem Augenblick rückwärts Dampf eintreten, wenn keine Condensation mehr möglich ist, um die Destillationsproducte möglichst rasch aus dem heissen Rohr zu bringen.

Digitized by Google

Es geht gleich von Beginn Wasser über, dem ölige Tropfen beigemischt sind, die anfangs ganz ungefärbt, später gelb, endlich braun werden.

Der Inhalt der Vorlage reagirt alkalisch, ebenso der des ersten U-Rohres und riecht hauptsächlich nach Ammoniak.

Es entweichen während der ganzen Operation reichlich Gase, die pyrrolartig riechen, obzwar der Destillationsrückstand kaum grau gefärbt, die Reaction also anscheinend glatt ist.

Der vereinige Inhalt der Vorlagen wurde mit Lakmus gefärbt und mit Normal-Salzsäure gerade angesäuert. Hiezu waren 54% jener Menge nöthig, die sich für den Gesammtstickstoff berechnet. Die dunkle Lösung wurde hierauf wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Lösungen mit Kaliumcarbonat gewaschen und getrocknet, die salzsaure Lösung mit überschüssiger Salzsäure eingedampft und mit Alkohol wiederholt extrahirt. Dabei blieben 5·5 *g* Chlorammonium ungelöst, während der verbrauchten Salzsäure 6·4 *g* entsprechen; es war also trotz grosser Vorsicht bei der Destillation der basische Stickstoff zum grössten Theil in Ammoniak übergegangen.

Um die kleine Menge der gesuchten Amine zu fassen und von Pyridinbasen und Ammoniak zu trennen, wurde die dunkle, vom Salmiak getrennte alkoholische Lösung mit Platinchlorid vermischt, im Vacuum eingedunstet, mit Wasser wieder aufgenommen und dieses wiederholt, wobei schmierige, in Wasser und Salzsäure sehr schwer lösliche Platinverbindungen ungelöst zurückblieben, dann nach Ausfällung mit Schwefelwasserstoff mit Ätzkali übergetrieben, das alkalische farblose Destillat mit Salzsäure titrirt und etwas mehr wie die der Theorie entsprechenden Menge Platinlösung zugefügt. Über Schwefelsäure schossen orangegelbe, unregelmässige Prismen an, die bei 194° bis 196° unter Schäumen schmelzen und in kaltem Wasser mässig löslich sind. Beim Erwärmen werden sie dunkelroth, beim Erkalten gelb.

0·2063 *g* bei 120° getrocknet gaben 0·1213 *g* CO_2, 0·0522 *g* H_2O und 0·0736 *g* Pt.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7H_{15}N.PtCl_6H_2$	Gefunden
C	16·05	15·98
H	3·24	2·81
Pt.....	37·24	36·64

0·2107 *g* gaben bis 120° erhitzt 0·0044 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

Berechnet für 1 Mol.	Gefunden
2·9	2·08

Das Platinsalz ist kein neutrales, sondern ein saures Salz der Chloroplatinsäure, was insoferne auffallend ist, als Pyridin- Piperidin- und auch Pyrrolidinbasen fast regelmässig neutrale Salze geben. Ferner hat es nicht die Zusammensetzung eines Methylpiperidinsalzes, sondern des Salzes einer homologen Base, eines Äthyl- oder Dimethylpiperidins, welches in Folge secundärer Processe, vielleicht Reduction eines Carboxyls, entstanden sein dürfte. Die Basen, aus welchen es dargestellt wurde, hatten den Geruch, welcher für die Piperidin- und Pyrrolidinhomologen beschrieben wird und so ist wenigstens für den Zusammenhang der Cincholoiponsäure mit einer dieser Reihen eine Thatsache bekannt.

Die früher erwähnte ätherische Lösung von starkem Pyrrolgeruch wurde fractionell destillirt; nach Übertreiben des Äthers stieg das Thermometer ohne einen Ruhepunkt von etwa 100° bis weit über 360° und da blieb im Kolben noch ein beträchtlicher Theil einer pechartigen Masse zurück. Bei wiederholtem Ausfractioniren zeigte sich, dass die niedrigstsiedende Hauptfraction bei 150—200° übergeht; dieses, ein frisch destillirt hellgelbes Öl, gab mit Fichtenholz die Pyrrolreaction und zeigte den Chloroformgeruch, der für reine Pyrrole angegeben wird.

0·1337 *g* gaben 0·3998 *g* CO_2 und 0·1140 *g* H_2O. (In Folge eines kleinen Unfalles ging etwas Wasser verloren; die Wasserstoffbestimmung ist demnach zu klein ausgefallen).

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Tetramethylpyrrol
C	78·62	78·68
H	9·19	9·82

Aus Vorstehendem geht hervor, dass die Pyrrole, welche das Hauptproduct der Destillation des Kalksalzes sind, eine sehr complicirte Zusammensetzung haben und durch weitgehende Condensationen entstanden sein dürften. Immerhin ist es aber auffallend, dass sie in so grosser, Amine in so kleiner Menge entstanden sind und kann diese Thatsache auch nicht die Zugehörigkeit der Cincholoiponsäure zur Pyrrolreihe beweisen, so ist sie doch so auffallend, dass sie eine eingehendere Untersuchung hierüber nothwendig macht.

Es sei noch erwähnt, dass unter ganz denselben Bedingungen, unter welchen Ciamician und Silber[1] aus der Tropinsäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure eine flüchtige Base von der Zusammensetzung des Piperidins erhalten haben, die Cincholoiponsäure nicht die Spur basischer Verbindungen abspaltet, demnach auffallend beständiger wie die Tropinsäure sein muss.

Einwirkung von Jodmethyl.

In der Hoffnung, dass die durch erschöpfende Einwirkung von Jodmethyl entstehenden Producte sich unter Umständen spalten lassen, dass die Abbauproducte bestimmte Schlüsse zulassen, ist diese Reaction zunächst bei der freien Cincholoiponsäure versucht worden. Sie geht bei gewöhnlicher Temperatur kaum vor sich, wohl aber bei erhöhter unter Druck. Das Reactionsproduct ist ein spielend leicht löslicher Syrup, der auch in andere Salze verwandelt, nicht krystallisirte.

Dafür erhält man aus dem Äthylester der Cincholoiponsäure gut charakterisirte Verbindungen. Der Ester ist in der früher beschriebenen Weise dargestellt worden. Mitunter krystallisirte er ausserordentlich leicht, manchmal aber sehr schwierig. Letzteres scheint durch Zutritt kleiner Mengen von

[1] Berl. Ber. 1896, 1216.

Digitized by Google

Wasser verursacht zu werden, die partiell verseifen. Desshalb wurde nach dem Sättigen mit Salzsäure und Erhitzen am Rückflusskühler stets im Vacuum vollständig abdestillirt. Wurde der feste Rückstand dann in etwa dem halben Volum absoluten Alkohol gelöst und dann in gelinder Wärme mit der Vorsicht Äther zugefügt, dass es nicht zur Bildung zweier Flüssigkeitsschichten kommt, so krystallisirt dann in der Regel nach mehrstündigem Stehen die Hälfte des Esters aus, manchmal musste aber ins Vacuum über Schwefelsäure und Kalk gestellt werden, ehe die dann weit geringere Krystallisation eintrat. Die Mutterlaugen werden in analoger Weise verarbeitet und krystallisiren bis auf einen kleinen Rest, aus dem aber nach der Verseifung nichts anderes als Cincholoiponsäure zu isoliren war.

Den Äthylester betreffend habe ich richtig zu stellen, dass er ein gut krystallisirendes, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol gar nicht lösliches Platinsalz liefert, welches beim Vermischen der sehr concentrirten (1:2) wässerigen Lösung mit der berechneten Menge Platinchlorid als rothgelbes Öl ausfällt, das bald von selbst in mikroskopische, anscheinend monokline Tafeln übergeht, die aus warmen Wasser in schönen Blättchen wieder auskrystallisiren. Er schmilzt bei 181° anscheinend ohne Zersetzung und enthält kein Krystallwasser.

Der Irrthum, nach welchem ich früher mitgetheilt habe, dass der Ester ein krystallisirendes Platinsalz nicht liefert, ist wohl durch die Thatsache veranlasst worden, dass nicht sehr concentrirte Lösungen mit Platinchlorid zunächst nichts abscheiden und dass in überschüssigem Platinchlorid die Krystalle vielleicht in Folge Verseifung wieder in Lösung gehen, so dass, wie ich mich überzeugt habe, bei nicht vorsichtigen Operationen die Krystallabscheidung ausbleiben kann.

0·2619 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·0571 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $[C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2]_2PtCl_6H_2$	Gefunden
Pt	21·76	21·78

Die Cincholoiponsäure soll als Imidbase zuerst ein tertiäres Methylderivat geben. Es zeigte sich, dass dieses durch Ein-

Digitized by Google

wirkung von 1 Mol. Jodmethyl gewonnen, weder als jodwasserstoffsaures Salz, noch in freiem Zustand krystallisirt; auch Chlorhydrat und Metalldoppelsalze zeigten keine Neigung zur Krystallisation, desshalb wurde direct auf das quaternäre Jodid hingearbeitet. Um die Verluste zu vermeiden, die bei Reindarstellung des Cincholoiponsäureesters aus dessen Salzsäureverbindung eintreten müssen, wurde direct die letztere verwendet.

Man kann dabei in verschiedener Weise verfahren. Man löst die Salzsäureverbindung in sehr wenig Wasser auf, scheidet durch eine ganz concentrirte Kaliumcarbonatlösung den Ester ab, den man in Chloroform aufnimmt, darin mit Chlorcalcium trocknet, das Chloroform abdestillirt und mit etwas überschüssigem Jodmethyl eine Stunde am Rückflusskühler kocht. Man zersetzt nun wieder mit überschüssiger Pottaschelösung, trocknet wieder, setzt abermals Jodmethyl zu, kocht, destillirt ab und krystallisirt den zurückbleibenden Krystallkuchen aus Schwefelwasserstoffwasser um.

Ein reineres Product und in besserer Ausbeute entsteht unter Anwendung von festem Kaliumcarbonat. Bedingung ist, dass letzteres sehr fein vertheilt ist. Diese erreicht man, wenn man feingepulvertes Bicarbonat im Luftbad auf 180—200° durch 1—$1^1/_2$ Stunden erhitzt. Man kann aber auch, wenn auch weniger vortheilhaft, direct das Bicarbonat verwenden.

20 Theile des salzsauren Cincholoiponsäureesters werden mit 20 *g* Methylalkohol übergossen, der unter Wärmebindung fast völlig, nach gelindem Erwärmen alles löst. Zu der wieder abgekühlten Lösung bringt man die durch Erhitzen von 7·17 Theilen Bicarbonat gewonnene Pottasche und 11 Theile Methyljodid, und lässt unter Kühlung mit Wasser einige Stunden stehen; in dem Kolben ist dann das Kaliumcarbonat in einen schweren Schlamm von Chlorid verwandelt. Man trägt dann noch einmal die angeführte Menge Kaliumcarbonat und etwa 20 *g* Jodmethyl ein, erhitzt durch $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler und bringt das vier- bis fünffache Volum Chloroform zu. Nachdem die ausgefällten anorganischen Salze sich abgesetzt haben, wird die Chloroformlösung, die bei gut geleiteten Operationen nur wenig gelb gefärbt ist, abdestillirt und abgedampft

Digitized by Google

und der Rückstand in Schwefelwasserstoffwasser gelöst. Unlösliche Harze, die bei dem ersten Verfahren in diesem Stadium immer auftreten, erhält man nach dem zweiten nicht oder in nur sehr geringer Menge.

Beim Erkalten schiessen sehr langsam feine, zugespitzte, weisse Nadeln an, die meist concentrisch gruppirt sind und durch weiteres Umkrystallisiren aus Schwefelwasserstoffwasser gereinigt werden.

Die Mutterlaugen geben neue Krystallisationen, krystallisirten aber immer träger und endlich erhält man einen sehr dicken, nicht krystallisirenden Syrup. Dieser liefert aber, mit Kaliumcarbonat und Jodmethyl neuerdings behandelt, wieder beträchtliche Mengen des Jodids. Da beim Aufarbeiten der Mutterlaugen der Geruch nach Jodmethyl auftritt, ist es nicht unwahrscheinlich, dass das quaternäre Jodid zum Theil dissociirt und der Hauptbestandtheil des Syrups der tertiäre Methylcincholoiponsäureester ist.

Die Gesammtausbeute beträgt etwa 70% der Theorie, die Verluste rühren zum Theil auch von secundären Reactionen, wie Verseifung der verschiedenen Ester her, da die in Chloroform unlöslichen Kalisalze stets organische Salze enthalten.

Der Jodmethylmethylcincholoiponsäurediäthylester bildet in ganz reinem Zustande farblose Krystalle, die vollständig getrocknet, sich an der Luft sehr langsam, feucht aber ziemlich bald gelblich färben, in Methyläthylalkohol sehr leicht, etwas schwerer in Chloroform und Wasser löslich sind; von letzterem braucht er bei gewöhnlicher Temperatur etwa das vierfache Gewicht; er schmilzt bei 176° ohne Zersetzung. Beim stärkeren Erhitzen sublimirt und destillirt er fast ohne Färbung, das Destillat krystallisirt aber nicht mehr. Er ist optisch activ. 0·5 *g* in 100 cm^3 Wasser gelöst, zeigten bei 20° im 100 *mm*-Rohr bei einer Dichte $\frac{20}{4} = 1{\cdot}0058$ eine Ablenkung von —0·2155°.

Beim Trocknen verliert er nicht an Gewicht.

0·1600 *g* bei 102° getrocknet gaben 0·2473 *g* CO_2 und 0·0938 *g* H_2O.

0·2275 *g* bei 102° getrocknet gaben 0·1334 *g* AgJ.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{10}(CH_3)NO_4(C_2H_5)_2CH_3J$	Gefunden
C	42·10	42·15
H	6·50	6·51
J	31·82	32·12

Wird die wässerige Lösung mit überschüssigem Chlorsilber geschüttelt und eingedampft, so hinterbleibt ein Syrup, der an freier Luft nicht krystallisirt, über Schwefelsäure aber nach einiger Zeit strahlig erstarrt.

In der Lösung ist bestimmt die quaternäre Chlorverbindung, denn auf Zusatz von Jodkalium erhält man relativ schwer lösliche Krystalle, die umkrystallisirt bei 176° schmelzen und auch nach ihren sonstigen Eigenschaften das ursprüngliche Jodid sind.

Die Lösung des Chlorids gibt auf Zusatz von Platinchlorid ein Öl, das fast augenblicklich zu sehr kleinen Blättchen erstarrt, die in heissem Wasser recht leicht löslich sind und bei 210—213° schmelzen.

Goldchlorid gibt ein Öl, das beim Reiben rasch zu Krystallen erstarrt, die in Alkohol sehr leicht, in heissem Wasser schwer löslich sind und aus diesem in Form von goldglänzenden, grossen, dünnen, unregelmässigen Blättern anschiesst. Sie schmelzen lufttrocken bei 80—82°.

0·2248 *g* gaben 0·0722 *g* Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Au	32·23	32·11

Wird das Jod in dem quaternären Estersalze anstatt mit Chlorsilber mit möglichst wenig Silberoxyd genau ausgefällt, so entsteht wieder ein Syrup, der mit Platinchlorid eine der vorerwähnten sehr ähnliche Fällung vom Schmelzpunkt 197° bis 198°, mit Goldchlorid aber ein sehr schwierig erstarrendes Öl gibt, das nur allmälig in meist rechteckige, gekreuzte Täfelchen übergeht. Es scheidet leicht Gold ab und liess sich

Digitized by Google

desshalb nicht umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt ist unscharf und liegt um 90—95°; es ist auch ziemlich hygroskopisch, aber krystallwasserfrei.

0·3301 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·3013 *g* CO_2, 0·1176 *g* H_2O und 0·1122 *g* Au.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_{11}(CH_3)_2NO_4.C_2H_5.AuCl_4$	Gefunden
C	24·87	24·89
H	3·43	3·95
Au	33·89	33·98

Obzwar das Silberoxyd nur in theoretischer Menge genommen war, ist doch partielle Verseifung eingetreten, wie sie Willstätter[1] bei überschüssigem Silberoxyd bei dem Jodmethylat des Tropinsäureesters beobachtet hat.

Dafür verhält sich das Jodmethylat des Cincholoiponsäureesters in anderer Hinsicht von der analogen Tropinsäureverbindung recht verschieden.

Diese spaltet, mit Kaliumcarbonatlösung erwärmt, leicht Jodwasserstoff ab. Das feste Jodmethylat des Cincholoiponsäureesters mit gesättigter Carbonatlösung übergossen und einige Zeit gekocht, bleibt unverändert; gibt man Alkohol und etwas Wasser zu bis klare Lösung eingetreten und erwärmt am Wasserbade, so tritt Verseifung des Esters ein; wird aber die wässerige Lösung unter stetem Kochen mit Pottaschelösung in kurzen Zeiträumen vermischt, so fällt immer mehr eines Öles aus, das beim Erkalten und Schütteln sehr langsam und vollständig erstarrt. Man erhält es derart in einer Ausbeute von 50%, zu 80% aber, wenn man die kochende Lösung des Jodids von der Flamme wegnimmt, dann die kochende Lösung (dreifaches Volum) der Carbonatlösung zufügt und abkühlt. Aus den Mutterlaugen krystallisirt beim Eindampfen nur Kaliumcarbonat aus.

[1] Berl. Ber. 1895, 3281.

Digitized by Google

Die erstarte Masse ist stark jodhältig, trotzdem aber mit dem ursprünglichen Jodid nicht identisch. Werden die Krystalle nach dem Abpressen mit einigen Tropfen sehr verdünnter Essigsäure verrieben, um noch anhaftendes Carbonat abzustumpfen, und dann aus Wasser wiederholt krystallisirt, so erhält man ziemlich dicke Prismen, die von kaltem Wasser nicht das gleiche Gewicht zur Lösung brauchen und ausserdem bei 120° schmelzen. Sie sind wie das ursprüngliche Jodid krystallwasserfrei.

I. 0·1986 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·3067 *g* CO_2 und 0·1152 *g* H_2O.
II. 0·1862 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·2870 *g* CO_2 (Wasser ging verloren).
III. 0·2358 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·1369 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	42·10	42·11	42·03	—
H	6·50	6·74	—	—
J	31·82	—	—	31·37

Auch im Drehungsvermögen ist dieses neue Jodid verschieden vom ursprünglichen; es ist auch links gerichtet, aber mehr als doppelt so gross. Unter den früher mitgetheilten Bedingungen ist es —0·4450.

Wird das Jodid mit Silberchlorid in das Chlorid übergeführt, das syrupös eindunstet, so erhält man mit Goldchlorid eine harzige, nicht erstarrende Fällung, mit Platinchlorid gelbe, mikroskopische Körnchen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, aus diesem in Blättchen anschiessen, die regelmässige Sechsecke sind, häufig ineinandergewachsen. Sie schmelzen unter Schäumen bei 216° und sind krystallwasserfrei.

0·2089 *g* bei 110° getrocknet gaben 0·0433 *g*.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $[C_8H_{10}NO_4(CH_3)_2(C_2H_5)_2]$	Gefunden
Pt	20·46	20·72

Digitized by Google

Es kann daher gar kein Zweifel bestehen, dass das ursprüngliche Jodid in eine isomere Verbindung verwandelt worden ist.

Über die Ursache der Isomerie Vermuthungen aufzustellen ist nicht leicht. Racemisirung z. B. ist ausgeschlossen, da die neue Verbindung sogar stärker dreht als die ursprüngliche. Es konnte dafür festgestellt werden, dass die Ursache der Umlagerung die Wärmezufuhr beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat nicht sein kann. Denn das bei 176° schmelzende Jodid im Glycerinbade langsam verflüssigt und einige Zeit beim Schmelzpunkt gehalten, verändert sich gar nicht. Die glasige Masse, die rasch krystallisirt, wenn beim Erkalten unter Rühren eingeimpft wird, schmilzt bei 171° und nach dem Umkrystallisiren bei 176°. Das niedrig schmelzende Jodid, einige Minuten über seinem Schmelzpunkt gehalten, erstarrt zu einem klebrigen Harz, das beim Verdunsten der wässerigen Lösung Tafeln vom Schmelzpunkt 134° gibt, die sich vom höher schmelzenden in Form und Löslichkeit unterscheiden. Man hat es anscheinend mit ähnlichen Verhältnissen zu thun, wie sie bei der Umlagerung von Maleïnsäure in Fumarsäure etc. von Einfluss sind. Es soll dies genauer verfolgt werden.

Auch Ätzkali wirkt eigenthümlich ein. Zusatz zur concentrirten Lösung bewirkt die Abscheidung eines Öles, das in Äther löslich ist, sich aber bei anhaltendem Kochen auch dann äusserst schwierig löst, wenn man mit Wasser verdünnt hat. Man vermeidet seine Bildung nur dann, wenn man der heissen Lösung sehr allmälig Kalilauge zufügt. Deutlich alkalische Reaction tritt ein, wenn etwas mehr wie 3 Moleküle, also die zur Verseifung und Jodabspaltung nöthige Menge KOH, eingetragen sind.

Das Öl ist ein Gemenge, welches u. A. das Hydroxyd des Dimethylcincholoiponsäureesters enthalten dürfte, wenigstens gab es mit Platinchlorid in geringer Menge ein Salz, das mit dem aus dem Chlorid dargestellten die grösste Ähnlichkeit hatte und auch der berechneten Zusammensetzung sehr nahe kommt.

Digitized by Google

0·1269 *g* gaben 0·1639 *g* CO_2, 0 0621 *g* H_2O und 0·0272 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	35·22	35·22
H	5·45	5·43
Pt	20·46	21·46

Der Hauptbestandtheil des Öles muss noch festgestellt werden.

Bei Versuchen, durch Verschmelzen des Jodids mit Ätzkali stickstofffreie Säuren zu erhalten, zeigte sich, dass die Aminabspaltung in zwei scharf getrennten Phasen erfolgt, bei denen die eine bei 240°, die andere gegen die Thermometergrenze liegt. Die Ausbeute an Säuren ist gering, die Säuren sind ein Gemenge, aus welchem bisher nur Oxalsäure rein erhalten wurde.

Die Versuche werden fortgesetzt und soll über sie in einiger Zeit berichtet werden.

Digitized by Google

Zur Kenntniss der Wirkung des Aluminiumchlorids

von

Dr. **Moriz Freund.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Gelegentlich einer Darstellung von *o*-Nitrodiphenylmethan nach der Methode von Geigy und König's,[1] durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *o*-Nitrobenzylchlorid und Benzol, bei welcher die Ausbeute in Folge der zu stürmisch verlaufenden Reaction eine wenig befriedigende war, machte ich die Beobachtung, dass in den harzigen Nebenproducten, die nach dem Abdestilliren des Benzols und nach dem Abtreiben des Condensationsproductes mit überhitztem Wasserdampf in dem Kolben zurückgeblieben waren, Chlorhydrate zweier basischer Substanzen in geringer Menge vorhanden waren, welche durch wiederholtes Extrahiren mit wässeriger Salzsäure leicht gewonnen werden konnten.

Die eine Substanz, in geringerer Menge vorhanden, krystallisirt in farblosen Nadeln und liefert eine Base, die ebenfalls farblose Nadeln darstellt, die bei 185—190° schmelzen.

Sie kann, da sowohl Chlorhydrat, als Base in Wasser schwer löslich sind, von der zweiten, vorherrschenden, aber auch in geringen Quantitäten gebildeten getrennt werden. Ich konnte diese weisse Substanz wegen zu geringer Quantität nicht untersuchen.

Dagegen konnten mit der zweiten Base, welche ein intensiv gelb gefärbtes, in gelben Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 18, 2405.

Digitized by Google

lieferte, und selbst in schönen gelben, glänzenden Nadeln aus Alkohol erhalten werden kann, einige orientirende Versuche angestellt werden.

Die Ausbeute ist unter allen Umständen schlecht, wird umso besser, je stürmischer die Reaction verläuft.

Das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat scheidet sich beim Erkalten in gelben feinen Nädelchen aus.

Durch Übersättigen des Filtrates mit Kalihydrat kann man noch eine geringe Quantität der freien Base ebenfalls in hellgelb gefärbten Nädelchen erhalten. Wenn man das Chlorhydrat der Base mit Wasser kocht, so wird es zersetzt, und es scheidet sich aus der erkalteten Lösung die freie Base aus.

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt, welcher scharf bei 169° liegt, gereinigte Base stellt schöne hellgelbe, glänzende Nädelchen dar, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

I. 0·2683 *g* Substanz gaben 0·746 *g* Kohlensäure und 0·1185 *g* Wasser.

II. 0·1255 *g* Substanz lieferten bei $t = 18°$ und $B = 749$ *mm* 12 cm^3 Stickstoff.

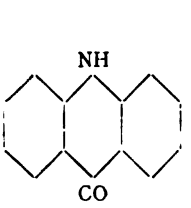
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_9NO$
	I	II	
C.....	79·64	—	80·00
H	4·87	—	4·61
N	—	7·36	7·18

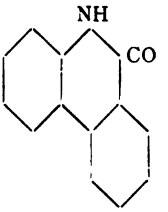
Aus obiger Zusammenstellung ergibt sich, dass die beschriebene Base in ihrer empirischen Zusammensetzung der Formel $C_{13}H_9NO$ entspricht.

Es sind drei Substanzen von dieser Zusammensetzung bekannt: Acridon, Phenanthridon und *o*-Aminofluorenon. Ein Blick auf die Structurformeln dieser drei Verbindungen lehrt, dass die Bildung von Acridon bei der in Rede stehenden Reaction leicht verständlich wäre,

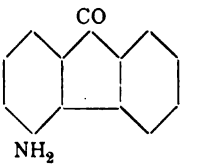
Digitized by Google



Acridon



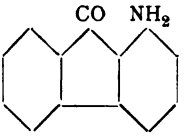
Phenanthridon



o-Aminofluorenon

diejenige des Phenanthridons oder *o*-Aminofluorenons hingegen nur unter Voraussetzung der Wanderung der NO_2, beziehungsweise NH_2-Gruppe stattfinden könnte. Der Schmelzpunkt der Substanz 169° ist von denjenigen aller drei Substanzen (354°, 293° und 138°) so weit verschieden, dass an eine Identität mit einer derselben nicht gedacht werden konnte.

Hingegen war es nicht unwahrscheinlich, dass in der neuen Substanz das bisher nicht bekannte Aminofluorenon von nachstehender Structur vorliege:



Dessen Bildung aus *o*-Nitrobenzylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid würde eine befriedigende Erklärung finden in der Annahme, dass einerseits die CH_2-Gruppe des primär gebildeten *o*-Nitrodiphenylmethans durch überschüssiges Nitrobenzylchlorid zur Carbonylgruppe oxydirt, anderseits die Nitrogruppe durch die bei der Condensation der Benzolkerne frei werdenden Wasserstoffe reducirt werde und gleichzeitig auch die Diphenylbildung stattfinde.

Die Beobachtungen, die ich mit der geringen Menge Substanz anstellen konnte, sprechen jedoch nicht für obige Supposition.

Die Carbylamin- und Senfölreaction traten bei der Substanz nicht ein. Bei einem Versuche, die restlichen 0·5 *g* zu diazotiren, wobei genau die von Graebe und Schestakov[1]

[1] Ann. der Chemie, 284, 315.

Digitized by Google

beim *o*-Aminofluorenon angegebenen Verhältnisse eingehalten wurden, wurde ein gelber Körper erhalten, der bei 350° noch nicht schmilzt, der sich in kalter verdünnter Kalilauge mit tiefdunkelrother Farbe löst, geradeso wie es Graebe und Schestakov[1] von ihrem Oxyfluorenon mittheilen, und wie dieses aus dieser Lösung durch überschüssige Kohlensäure wieder ausgefällt wird. Die kleine Menge dieser Substanz wurde in Äther gelöst, Zinkstaub eingetragen und nach dem Verdunsten des Äthers destillirt.

Es ging ein Öl über, das sofort zu einer weissen, blättrig krystallinischen Masse erstarrte und nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 168—172° schmilzt.

Das Fluoren, welches unter Voraussetzung der Richtigkeit obiger Formel hätte entstehen müssen, schmilzt bei 112°. Löst man die entstandene Substanz in Alkohol und fügt alkoholische Pikrinsäure hinzu, so färbt sich die Lösung roth, und nach einiger Zeit fallen rothbraune Kryställchen aus.

Wenn es auch wegen Mangel an Material nicht gelungen ist, die Structur der neuen Verbindung zu ermitteln, so glaube ich doch genügende Anhaltspunkte gegeben zu haben, damit dieselbe wieder erkannt werden könne, falls sie auf anderem Wege dargestellt werden sollte.

Mit Rücksicht auf die eben geschilderte Reaction schien es von Interesse, auch andere Nitroverbindungen in Bezug auf deren Verhalten gegen Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu untersuchen.

Obwohl nach vielfachen Beobachtungen, insbesondere nach den Erfahrungen Gattermann's,[2] Nitrobenzol, selbst zu Condensationen mit Halogenalkylen ganz ungeeignet ist und aus den sich bildenden Aluminiumverbindungen vollständig wiedergewonnen werden kann, habe ich doch einen Versuch mit demselben ausgeführt.

Es geht aus demselben hervor, dass eine Condensation von Nitrobenzol mit Benzol unter gleichzeitiger Reduction der NO_2-Gruppe zur NH_2-Gruppe in der That stattfindet.

---

[1] Ann. der Chemie, 284, 315.

[2] Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 25, 3521 *b*.

Digitized by Google

12 *g* frisch destillirtes Nitrobenzol wurden mit 23 *g* über Natrium destillirtem Benzol gemischt und 26 *g* Aluminiumchlorid ziemlich rasch eingetragen.

Beim Hinzufügen der ersten Mengen Aluminiumchlorid färbt sich die Lösung schön dunkelroth; beim weiteren Zusatz erfolgt starke Erwärmung bis zur Siedetemperatur des Benzols und Dunkelfärbung, schliesslich vollständige Verharzung. Hierauf wird am Wasserbade noch so lange erwärmt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr bemerkbar ist, was gewöhnlich 3—4 Stunden dauert. Dann wird der Rückstand mit Wasser überschichtet, das Benzol abdestillirt und zur Vertreibung des Nitrobenzols Wasserdampf durchgeleitet.

Die wässerige Flüssigkeit wird ganz klar und enthält nur harzige Klumpen suspendirt. Sie wird durch ein nasses Filter gegossen.

Aus dem klaren Filtrate scheiden sich beim Erkalten weisse, lange, feine Nadeln einer salzsauren Verbindung ab, die sich rosettenförmig anordnen und die Mutterlauge völlig durchsetzen. Dieses in kaltem Wasser schwer lösliche salzsaure Salz wurde in heissem Wasser gelöst und mit Sodalösung gefällt. Es scheiden sich sofort weisse flimmernde Blättchen aus, die einen Schmelzpunkt von 47° zeigen, der sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol auf 53° erhöhen lässt. Die Base hat denselben Schmelzpunkt wie das von Heusler[1] durch trockene Zersetzung des Diazoamidobenzols erhaltene *p*-Amidodiphenyl, welches in Benzol gelöst, mit Essigsäureanhydrid versetzt, schon in der Kälte ein schön krystallisirendes Acetylproduct liefert, das bei 171° schmilzt. Ich habe meine Base der Vorschrift Heusler's entsprechend behandelt und in der That die Bildung dieses Acetylproductes constatiren können.

Obwohl hiedurch sichergestellt erscheint, dass sich bei der beschriebenen Reaction *p*-Amidodiphenyl gebildet hat, so wollte ich doch auch analytische Belege hiefür beibringen und habe zu diesem Zwecke das von Heusler beschriebene und analysirte charakteristische basische Chlorhydrat durch

[1] Ann. der Chemie, 260, 234.

Digitized by Google

Umkrystallisiren des neutralen Salzes aus kochendem Wasser dargestellt und analysirt.

I. 0·1575 *g* Substanz gaben 0·4353 *g* Kohlensäure und 0·0903 *g* Wasser.

II. 0·1270 *g* Substanz gaben 0·0503 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{12}H_{11}N)_2HCl$
	I	II	
C	76·65	—	76·88
H	6·40	—	6·15
Cl	—	9·76	9·47

Die Ausbeute an *p*-Amidodiphenyl betrug bei einem controllirten Versuche 8·5%, berechnet auf die angewandte Menge Nitrobenzol.

Der Versuch, α-Nitronaphtalin mit Benzol auf dieselbe Art zu condensiren, ergab immer negative Resultate.

Digitized by Google

Über das γ-Acetacetylchinolyl

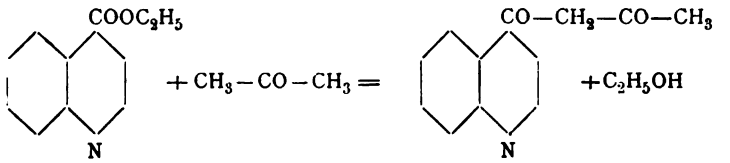
von

H. Weidel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Der Chinolinreihe angehörende Ketone sind zur Zeit nur in geringer Zahl bekannt, und sind dieselben in Bezug auf ihre Reactionsweise nur unvollständig untersucht. Diketone dieser Körpergruppe sind überhaupt noch nicht dargestellt worden. Da derartige Verbindungen voraussichtlich sehr reactionsfähig sind, habe ich versucht, durch Condensation des Cinchoninsäure-Esters mit Aceton nach der von Claisen[1] ersonnenen Methode ein β-Diketon darzustellen.

Thatsächlich findet bei Einhaltung bestimmter Bedingungen die Bildung dieses Körpers im Sinne des Schemas



Cinchoninsäure-Ester γ-Acetacetylchinolyl

in glatter Weise statt, und ich will in der folgenden Mittheilung über dieses als γ-Acetacetylchinolyl zu bezeichnende Product und sein Verhalten berichten, möchte mir aber die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes für die nächste Zeit noch vorbehalten.

---

[1] Berl. Ber., 20, 651, 655, 2078, 2188, 2190, 2194; 22, 1009.

Digitized by Google

Darstellung des γ-Acetacetylchinolyls.

Nach vielen vergeblichen Versuchen habe ich schliesslich die Bedingungen ermittelt, unter welchen die Condensation des Gemisches von Cinchoninsäure-Ester und Aceton durch Natriumäthylat in günstiger Weise verläuft, und ich will das Verfahren kurz beschreiben. 100 *g* des reinen, frisch destillirten Cinchoninsäure-Esters wurden mit 30 *g* absolutem Aceton vermischt und mit 30 *g* völlig entwässertem Benzol verdünnt. Diese Lösung wurde auf Natriumäthylat, welches durch Auflösen von 11·5 *g* Natrium in ganz absolutem Alkohol (entwässert mit BaO) und anhaltendes Trocknen bei der Temperatur von 100° im Vacuum hergestellt war, einwirken gelassen. Beim Zusammenbringen dieser Substanzen tritt Auflösung des Natriumäthylates ein und färbt sich die Masse allmälig rothgelb. Es ist von Vortheil durch Kühlung mit Wasser die Reaction anfänglich zu mässigen. Schon nach sehr kurzer Zeit beginnt die Abscheidung einer krystallinischen Masse, die ziemlich rasch vorwärts schreitet und Ursache ist, dass das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt. Nunmehr wird noch durch einige Zeit (2—3 Stunden) auf 50—60° im Wasserbad erhitzt, dann wird der Reactionsmasse nach dem Erkalten eine sehr verdünnte Natronlauge (300 cm^3 Wasser und 10 *g* Ätznatron) zugegeben und damit anhaltend durchgeschüttelt. Da das Acetacetylchinolin eine in Wasser lösliche Natriumverbindung gibt, kann man nun durch Ausschütteln mit Benzol die kleinen Mengen des Cinchoninsäure-Esters, welche sich der Condensation entzogen haben, entfernen. Die wässerige Lösung wird hierauf mit verdünnter Essigsäure bis zum Eintritt einer ganz schwach sauren Reaction versetzt. Dadurch scheidet sich das Acetacetylchinolyl in Form von schweren, gelbbraun gefärbten, öligen Tropfen aus, die nach einiger Zeit beim Abkühlen der Lösung (Einstellen in Eis) krystallinisch erstarren. Da das Diketon auch in Benzol leicht löslich ist, so kann durch wiederholtes Ausschütteln mit demselben der Flüssigkeit die gesammte Menge desselben entzogen werden. Die vereinigten Benzolauszüge hinterlassen nach Abdestilliren im Wasserbad eine ölige Flüssigkeit, die beim

Digitized by Google

Stehen im Vacuum schon sehr bald zu krystallisiren beginnt.

Die wässerige Lösung, aus welcher das Acetonylchinolin mit Benzol ausgeschüttelt wurde, enthält eine kleine Menge Cinchoninsäure, die durch Fällung mit Kupferacetat wiedergewonnen wurde. Die Bildung der Cinchoninsäure erfolgte offenbar in Folge der Anwesenheit einer geringen Quantität von Wasser, beziehungsweise Natriumhydroxyd, welches dem Äthylat beigemischt war. Deshalb muss auf die Entwässerung des Alkohols und aller bei der Reaction in Verwendung kommenden Producte die allergrösste Sorgfalt verwendet werden.

Die Reinigung des Acetacetylchinolyls wird durch Destillation im partiellen Vacuum bewerkstelligt. Dabei geht die Verbindung beim Druck von 17 *mm* zwischen 205 und 207° C. unzersetzt über. Das Destillat, welches in der Regel eine weingelbe Farbe besitzt, erstarrt nach dem Abkühlen zu einer strahlig krystallisirten, schwach glänzenden Masse, welche endlich durch öfteres Umkrystallisiren aus Petroleumäther in Form eines lockeren Haufwerkes erhalten wird, das aus feinen, biegsamen, langen, schwach seidenglänzenden Nadeln besteht. Dieselben zeigen einen Schmelzpunkt von 64—65° C. (uncorr.) Die Substanz ist selbst in siedendem Wasser kaum löslich, leicht aber in Alkohol, Äther, Benzol, sowie in verdünnten Säuren und Alkalien; kaltes Ligroin nimmt die Substanz kaum, leicht aber in der Hitze auf. Die Lösung der Base in verdünnter Kalilauge gibt, wie dies die β-Diketone zumeist zeigen auf Zusatz von Eisenchlorid erstlich einen rothen Niederschlag, der sich im Überschuss des Chlorids mit intensiv blutrother Farbe löst. Die Analyse der im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergaben Werthe, aus welchen die Formel $C_{13}H_{11}NO_2$ abgeleitet werden konnte.

I. 0·2212 *g* Substanz gaben 0·5932 *g* Kohlensäure und 0·1037 *g* Wasser.
II. 0·2943 *g* Substanz gaben 0·7832 *g* Kohlensäure und 0·1316 *g* Wasser.
III. 0·2991 *g* Substanz gaben 17·9 cm^3 Stickstoff bei 19·8° C. und 749·1 *mm*.
IV. 0·2984 *g* Substanz gaben 18·2 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 750·7 *mm*.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	Berechnet
C	73·13	72·57	—	—	73·24
H	5·20	4·96	—	—	5·16
N	—	—	6·75	6·89	6·57

Die angegebene Formel habe ich durch die Untersuchung einer Reihe von Salzen verificirt.

Salzsäureverbindung. Das γ-Acetacetylchinolyl löst sich in verdünnter Salzsäure mit lichtgelber auf. Nach dem Concentriren der Lösung scheiden sich beim Stehen feine, seideglänzende, licht schwefelgelbe Nadeln ab, welche durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurden. Die Verbindung wird durch Wasser zum Theil in ihre Componenten zerlegt und wurde deswegen zur weiteren Reinigung aus verdünnter Salzsäure nochmals umkrystallisirt. Das lufttrockene Salz ist krystallwasserfrei und schmilzt bei 180—181° C. (uncorr.). Wenige Grade über diese Temperatur erhitzt, tritt totale Zersetzung der Verbindung ein. Die im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz ergab einen Chlorgehalt, der mit dem aus der Formel $C_{13}H_{11}NO_2+HCl$ gerechneten völlig übereinstimmte.

0·1994 *g* Substanz gaben 0·1158 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		Berechnet
Cl	14·36	14·22

Oxalat. Das in Wasser vertheilte Acetacetylchinolyl wird bei Zugabe einer wässerigen heissen Oxalsäurelösung völlig gelöst. Beim Abkühlen, selbst ziemlich verdünnter Lösungen tritt die Abscheidung einer glanzlosen, schwach gelblichweissen, krystallisirten Masse ein, die aus feinen Nadeln besteht. Das Salz ist in Alkohol leicht löslich und wird durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel gereinigt. Durch Wasser wird die Verbindung dissociirt. Das lufttrockene Salz ist krystallwasserfrei, zeigt einen Schmelzpunkt von 166 bis 167° C. und ergab einen Oxalsäuregehalt, welcher zur Formel $C_{13}H_{11}NO_2+C_2H_2O_4$ führte.

Digitized by Google

0·4039 *g* Substanz gaben 0·1191 *g* Oxalsäure.

In 100 Theilen:

		Berechnet
$C_9H_9O_4$	29·48	29·70

Chloroplatinat. Dasselbe bildet kleine, orangegelb gefärbte Krystallnadeln, die aus der siedend heissen Lösung des Acetacetylchinolins in Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid aus der Flüssigkeit ausfallen. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus mässig concentrirter Salzsäure gereinigt. Sie ist krystallwasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 192—193° C. Die Chlor- und Platinbestimmung lieferte Werthe, welche mit den aus der Formel $2(C_{13}H_{11}NO_2+HCl)+PtCl_4$ berechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·1550 *g* Substanz gaben 0·0363 *g* Platin.
II. 0·1659 *g* Substanz gaben 0·1693 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
Pt.....	23·41	—	23·26
Cl.....	—	25·23	25·49

Das Acetacetylchinolyl liefert auch ein Golddoppelsalz, doch ist dasselbe sehr zersetzlich und es gelingt die Reindarstellung desselben nicht, weil beim Auflösen (schon in mässiger Wärme) Abscheidung von metallischem Gold eintritt.

Jodmethyl-Additionsproduct. Das Acetacetylchinolyl ist eine tertiäre Base und vermag daher Jodalkyle zu addiren. Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet die Vereinigung derselben mit Jodmethyl statt. Zunächst löst sich die Base, ohne dass dabei Erwärmung eintreten würde, im Jodid auf. Beim Stehen scheiden sich aus der Flüssigkeit gelbrothe, lebhaft glänzende Krystallnadeln ab. Rascher erfolgt die Bildung des Additionsproductes, wenn Acetacetylchinolyl (1 Mol.) mit einem kleinen Überschuss von Jodmethyl eine kurze Zeit auf 100° erhitzt wird. Nach dem Erkalten ist die Masse zu einem dunkel rothgelben Krystallkuchen erstarrt. Die Verbindung löst sich in Wasser und kann durch langsames Abdunsten desselben in ziemlich grossen, stark glänzenden, rothgelben Krystallnadeln

Digitized by Google

erhalten werden, die Herr Dr. Heberdey so liebenswürdig war, einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilt hierüber Folgendes mit: »Die Krystalle sind durchsichtig, von rothbrauner Farbe, tafelförmig entwickelt. Die einzelnen Flächen sind schlecht ausgebildet und geben zahlreiche Signale. Es konnten nur fünf Flächen aufgefunden werden. Die Winkelwerthe betragen zwischen den einzelnen Flächen gegen 90°, so dass das rhombische System angenommen wurde. Da die optische Untersuchung wegen Undurchsichtigkeit nicht angestellt werden konnte, lässt sich nicht sicher entscheiden, ob nicht doch monoklines System vorliegt.

Krystallsystem: rhombisch.

Beobachtete Flächen: (010) (100) (001).

Winkelwerthe:

$$010 : 100 = 89°50'$$
$$100 : 001 = 89\ 30$$
$$010 : 001 = 90\ 10.«$$

Das Jodmethyl-Additionsproduct enthält Krystallwasser, welches beim Trocknen im Vacuum entweicht. Die Verbindung färbt sich beim Erhitzen dunkel und schmilzt bei 189—191° C. (uncorr.) unter totaler Zersetzung. Die Jodbestimmung zeigt, wie zu erwarten ist, dass ein Molekül Jodmethyl addirt wurde.

0·3999 *g* Substanz gaben 0·2615 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

		$\underbrace{C_{13}H_{11}NO_2 + JCH_3}$
J.....	35·33	35·77

Die lufttrockene Substanz enthält ein Molekül Krystallwasser.

0·4192 *g* Substanz verloren im Vacuum 0·0178 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$\underbrace{C_{13}H_{11}NO_2+JCH_3+HO_2}$
H_2O	4·24	4·82

Wie Eingangs erwähnt, gibt das Acetacetylchinolyl auch Metallverbindungen, und ist die

Digitized by Google

Natriumverbindung ziemlich leicht im krystallisirten Zustand zu erhalten. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit der berechneten Menge Natriumäthylat scheiden sich beim Abdunsten im Exsiccator kleine, gelblichweisse, schwach glänzende, zu Drusen verwachsene Nadeln ab. Die Ausscheidung wurde abgesaugt und mit absolutem Äther ausgewaschen, hierauf im Vacuum getrocknet. Sie ist ziemlich beständig und leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung gibt auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen bräunt und sich schliesslich schwarz färbt. Beim Versetzen der Lösung mit Kupferacetat scheidet sich ein gelblichgrünes amorphes Kupfersalz ab, Eisenchlorid färbt dieselbe blutroth. Die Natriumverbindung hält ziemlich hartnäckig Alkohol zurück. Derselbe kann nur durch anhaltendes Erhitzen der Substanz auf 100° verflüchtigt werden. Die Natriumbestimmung, welche in einer zur Gewichtsconstanz gebrachten Probe ausgeführt wurde, ergab einen mit der Formel $C_{13}H_{10}NaNO_2$ übereinstimmenden Natriumgehalt

0·4431 *g* Substanz gaben 0·1266 *g* Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

		Berechnet
Na	9·28	9·78

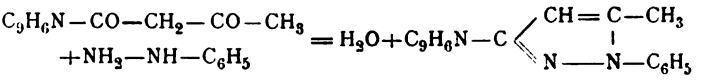
Die Natriumverbindung oder eine Lösung von Acetacetylchinolin in concentrirter Kalilauge wird durch Kochen in Natronlauge oder Kalilauge zersetzt. Dabei entsteht Aceton, welches in dem wässerigen Destillat mit Hilfe der Bisulfitverbindung nachgewiesen werden konnte. Im Rückstand befindet sich Cinchoninsäure, deren Bildung durch das charakteristische Kupfersalz leicht festgestellt werden konnte. Die Zersetzung erfolgte jedoch ausserordentlich langsam und unter gleichzeitiger Bildung von harzartigen Substanzen.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Das Condensationsproduct des Cinchoninsäure-Esters mit Aceton charakterisirt sich als β-Diketon durch sein Verhalten

Digitized by Google

gegen Phenylhydrazin,[1] wobei im Sinne der Gleichung das 1-Phenyl-3-Chinolyl-5-Methylpyrazol gebildet wird.



Die Darstellung dieses Körpers wurde auf folgende Weise durchgeführt. Die wässerige Lösung der Salzsäureverbindung des Acetacetylchinolyls wurde mit der berechneten Menge (1 Mol.: 1 Mol.) einer Phenylhydrazinchlorhydratlösung vermischt und hierauf mit einer concentrirten Natriumacetatlösung versetzt. Schon sehr bald beginnt die Abscheidung eines gelblichroth gefärbten, dicken Öles, die durch kurzes Erwärmen der Lösung am Wasserbad vollendet wird. Nach dem Erkalten erstarrt das Öl zu einer zähen Masse, die durch Waschen mit Wasser gereinigt wird. Dieses zähe feste Product ist in Alkohol ausserordentlich leicht löslich. Beim langsamen Abdunsten dieser Lösung bilden sich fast farblose Krystalle, die, nachdem eine Vermehrung derselben nicht beobachtet wurde, von der inzwischen dicklich gewordenen Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurden. Zur völligen Reinigung habe ich die Verbindung aus Ligroin, in welchem sie in der Hitze nicht allzu schwierig löslich ist, mehrmals umkrystallisirt. Bei sehr langsamem Abdunsten des Ligroins werden nicht selten prächtig glänzende, völlig farblose, monokline Krystalle erhalten, die Herr Dr. Heberdey mit folgendem Resultate untersucht hat: »Krystalle aufgewachsen, die Prismen- und Pinakoidflächen stark gekrümmt, Pyramiden- und Domenflächen gut entwickelt.

Krystallsystem: monoklin, hemiëdrisch gerechnet.

$$\eta = 85°\,28'$$
$$a : b : c = 0{\cdot}6171 : 1 : 0{\cdot}5319.$$

Beobachtete Flächen: (100) (110) ($\bar{1}$11) (011).

Winkelwerthe:

$$100 : 011 = 86°\ 0'$$
$$100 : 110 = 52\ 20 \text{ (Mittel)}$$

[1] Knorr, Annalen der Chem. u. Pharm., 238, 139. — E. Fischer und Bülow, Berl. Ber., 18, 2131.

Digitized by Google

$$110 : 011 = 66° \ 2'$$
$$110 : \bar{1}11 = 92 \ 20$$
$$011 : \bar{1}11 = 38 \ 45.$$

Das Phenylchinolyl-Methylpyrazol ist in kaltem und heissem Wasser nahezu unlöslich, wird aber von Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, namentlich in der Wärme, leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 120° C. (uncorr.), in höherer Temperatur scheint sie sich, ohne Zersetzung zu erleiden, zu verflüchtigen. Die Analysen ergaben Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_{19}H_{15}N_3$ gerechneten in bester Übereinstimmung stehen.

I. 0·2218 *g* Substanz gaben 0·6476 *g* Kohlensäure und 0·0998 *g* Wasser.
II. 0·2183 *g* Substanz gaben 29 *cm*³ Stickstoff bei 17·5° C. und 740·2 *mm*.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C.....	79·62	—	80·00
H.....	4·99	—	5·26
N	—	14·97	14·73

Einwirkung von Hydroxylamin.

Gegen Hydroxylamin verhält sich das γ-Acetacetylchinolin verschieden von den β-Diketonen, da es leicht gelingt, ein stabiles Monoxim zu erhalten, während die β-Diketone nach den Untersuchungen von Claisen,[1] Claisen und Lowman,[2] Zedal[3] die Anhydride der Monoxime, respective Isoxazole bilden, welche, wie Hantzsch[4] gezeigt, aus der begünstigten Configuration der Monoxime hervorgehen.

Eine Lösung der Salzsäureverbindung des Acetacetylchinolyls, welche mit der berechneten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt war, erleidet nach Zugabe der erforderlichen Quantität Natronlauge keine Veränderung. Beim Concentriren am Wasserbad jedoch scheiden sich gelblich-

[1] Berl. Ber., 24, 3900; 25, 1787.
[2] Berl. Ber., 21, 1149.
[3] Berl. Ber., 21, 2178.
[4] Berl. Ber., 24, 505.

Digitized by Google

weisse Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser getrocknet und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Beim Stehen der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure bilden sich glasglänzende, farblose Krystallkörner, die nicht selten eine beträchtliche Grösse erreichen. Auch diese Verbindung hat Herr Dr. Heberdey einer Untersuchung unterworfen und über die krystallographischen Verhältnisse Folgendes mitgetheilt: »Die Krystalle sind aufgewachsen, nicht besonders gut entwickelt, die Pyramiden- und Domenflächen oft corrodirt.

Krystallsystem: triklin.

$$\xi = 90°50'$$
$$\eta = 78\ 16$$
$$\zeta = 88\ 49$$
$$a : b : c = 1{\cdot}1295 : 1 : 0{\cdot}9113.$$

Formen: (110) (100) (011) (0$\bar{1}$1) (111) ($\bar{1}$11) ($\bar{1}\bar{1}$1) (1$\bar{1}$1) ($\bar{2}\bar{5}\bar{5}$) (322) (533) (5$\bar{9}\bar{9}$) (340).

Winkelwerthe:

$$100 : 110 = 52°30'$$
$$100 : 1\bar{1}0 = 50\ 55$$
$$010 : 110 = 38\ 47$$
$$010 : \bar{1}10 = 37\ 44$$
$$100 : 010 = 91\ 17$$
$$100 : 001 = 101\ 44$$
$$\bar{1}00 : \bar{1}\bar{1}1 = 56\ 4$$
$$\bar{1}\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}1 = 38\ 30$$
$$\bar{1}\bar{1}1 : 0\bar{1}1 = 26\ 2.«$$

Das Oxim ist in kaltem Wasser, in Äther und Benzol so gut wie unlöslich, leicht löslich ist es nur in heissem Alkohol. Der Schmelzpunkt wurde zu 170—171° C. (uncorr.) gefunden. Über diese Temperatur erhitzt, findet theilweise Zersetzung statt. Die Substanz ist, wie die Analysen zeigen, ein Monoxim. Durch Anwendung grösserer Mengen von Hydroxylamin gelingt es nicht, ein Dioxim zu gewinnen. Die bei 100° C. zur Gewichtsconstanz getrocknete Verbindung ergab Zahlen, welche mit

Digitized by Google

den aus der Formel $C_{13}H_{12}N_2O_2$ gerechneten in Einklang stehen.

I. 0·2769 *g* Substanz gaben 0·6927 *g* Kohlensäure und 0·1265 *g* Wasser.
II. 0·2513 *g* Substanz gaben 28·2 *cm*³ Stickstoff bei 24·1° C. und 746·3 *mm*.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	68·22	—	68·42
H	5·07	—	5·26
N	—	12·34	12·28

Das Oxim wird beim Erwärmen mit chlorwasserstoffhältiger Essigsäure verändert, doch konnte ich das Umwandlungsproduct, welches aller Wahrscheinlichkeit nach ein Isoxazolderivat darstellt, nicht in reinem Zustande erhalten.

Das Acetacetylchinolyl ist ausserordentlich reactionsfähig und tritt mit Aminen, Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur in Reaction, wobei unter Wasserabspaltung die Vereinigung der betreffenden Körper erfolgt.

Amino-Acetacetylchinolyl.

Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die alkoholische Lösung des Acetacetylchinolyls findet bedeutende Erwärmung statt. Beim Abkühlen der Lösung, die sich während des Zuleitens von Ammoniak gelblich gefärbt hat, scheiden sich kleine glänzende Krystallkörner ab, die von der Mutterlauge abgesaugt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden können. Die Ausbeute an diesem Imidoproduct ist geradezu quantitativ, zumal aus den Mutterlaugen durch Abdunsten des Lösungsmittels die letzten Spuren dieser Verbindung sich leicht gewinnen lassen. Das Amino-Acetacetylchinolyl bildet im reinen Zustande ein Aggregat von schwach gelblichweiss gefärbten, anscheinend monoklinen Krystallnadeln, welche einen Schmelzpunkt von 184° C. (uncorr.) besitzen. Die Analysen zeigen, dass die Verbindung im Sinne der Gleichung

$$C_9H_6N—CO—CH_2—CO—CH_3 + NH_3 = H_2O + C_{13}H_{12}N_2O$$

entstanden ist, und liefern die mit der angegebenen Formel übereinstimmenden Werthe.

Digitized by Google

I. 0·2418 *g* Substanz gaben 0·6494 *g* Kohlensäure und 0·1260 *g* Wasser.
II. 0·2286 *g* Substanz gaben 27·0 *cm*³ Stickstoff bei 21° C. und 756·6 mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{13}H_{12}N_2O$
C	73·24	-	73·58
H	5·78	—	5·66
N	—	13·38	13·20

Die Constitution der beschriebenen Verbindung könnte mit Rücksicht auf die Untersuchung von A. und C. Combes[1] durch die Formel

$$C_9H_6N—CO—CH=\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\displaystyle \cdot}{C}}—CH_3$$

ausgedrückt werden.

Das Amino-Acetacetylchinolyl ist ziemlich beständig. Es lässt sich auf höhere Temperatur erhitzen, ohne dass Ammoniak entweichen würde. Auch liefert die Substanz mit Säuren Salze, die jedoch beim anhaltenden Erhitzen ihrer wässerigen Lösung zersetzt werden.

Anil-Acetacetylchinolyl.

$$C_9H_6N—CO—CH=\underset{\displaystyle NH—C_6H_5}{C}—CH_3.$$

So wie Ammoniak unter Wasserabspaltung sich mit dem Acetacetylchinolyl vereinigt, ebenso verhält sich Anilin und andere Amine. Die Verbindung wird zunächst in Form des salzsauren Salzes gewonnen, wenn man eine alkoholische Lösung von Acetacetylchinolyl (1 Mol.) mit der alkoholischen Lösung von reinem, völlig entwässertem Anilinchlorhydrat (1 Mol.) versetzt. Beim Stehen nimmt die Lösung allmälig eine intensiv rothgelbe Farbe an, und schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung prächtig scharlachroth gefärbter Krystallnadeln, die, sobald eine Vermehrung nicht mehr wahrzunehmen ist, von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt werden. Zur

[1] Action de l'ammoniaque et des amines de la série grasse sur l'acétylacétone. Bull. soc. chim., [3], 7, 778.

Digitized by Google

vollständigen Reinigung wurde die alkoholische Lösung der ersten Krystallisation mit absolutem Äther bis zum Eintritt einer schwachen Trübung versetzt. Sehr bald scheidet sich aus der Lösung die Verbindung wieder in den rothen feinen Nadeln ab. Dieselben gaben nach dem Trocknen im Vacuum bei der Chlorbestimmung Zahlen, welche auf die Formel $C_{19}H_{16}N_2O + 2\,HCl$ hinwiesen.

0·2749 *g* Substanz gaben 0·2246 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		Berechnet
Cl	20·21	19·66

Das Chlorhydrat des Anil-Acetacetylchinolyls ist in Wasser unvollkommen löslich, da eine theilweise Zersetzung eintritt und die Base abgeschieden wird. Beim Versetzen der dunkel rothgelb gefärbten, wässerigen Lösung mit einer concentrirten Lösung von Natriumacetat entfärbt sich die Flüssigkeit, und es scheiden sich lichtgelb gefärbte Krystallflocken aus, die nach dem Absaugen und Trocknen durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden konnten. Aus dieser Lösung scheidet sich die Verbindung in kleinen glänzenden, citronengelb gefärbten Krystallnadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 129·5° C. (uncorr.) liegt. Die Substanz ist in Ligroin sehr schwer löslich, und daher fallen aus einer Lösung der Base in Benzol auf Zugabe von Petroläther fast augenblicklich kleine glänzende Krystalle aus, die von Alkohol leicht, schwieriger von Äther gelöst werden. Die Analysen der im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbinduug führten zur Formel $C_{19}H_{16}N_2O$.

I. 0·3164 *g* Substanz gaben 0·9169 *g* Kohlensäure und 0·1551 *g* Wasser.
II. 0·2386 *g* Substanz gaben 20·2 *cm*³ Stickstoff bei 13·5° C. und 744·4 *mm*.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{19}H_{16}N_2O$
C	79·03	—	79·16
H	5·44	—	5·55
N	—	9·77	9·72

Das Anil-Acetacetylchinolyl ist ziemlich zersetzlich. Löst man dasselbe in verdünnter Salzsäure und erwärmt, so erhält

Digitized by Google

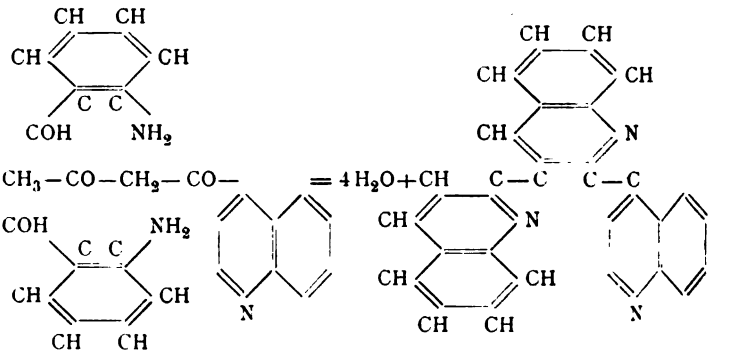
man eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit, die beim Abdunsten nicht mehr die früher beschriebenen scharlachrothen Nadeln liefert, sondern farblose oder schwach gelb gefärbte Krystallchen abscheidet, die sich bei der Untersuchung als Acetacetylchinolyl-Chlorhydrat erwiesen; in den Mutterlaugen war salzsaures Anilin nachzuweisen. Demnach hat sich bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure die Substanz in ihre Componenten gespalten.

Ich habe vorläufig keine weiteren Versuche ausgeführt, welche von den beiden im Acetacetylchinolin enthaltenen CO-Gruppen bei der Einwirkung von Anilin, beziehungsweise Ammoniak in Reaction tritt. Ich behalte mir die Aufstellung der Constitutionsformel dieser Körper für eine nächste Mittheilung vor.

Wie Friedländer und Eliasberg[1] gefunden haben, condensirt sich das Acetylaceton mit 1 Molekül *o*-Amido-Benzaldehyd zu α-Methyl-β-Methylchinolinketon. Das Acetonylaceton liefert mit 2 Molekülen *o*-Amido-Benzaldehyd Dimethyldichinolin. Es schien daher nicht ohne Interesse, zu untersuchen, wie sich mein β-Diketon (Acetacetylchinolyl) gegen die

Einwirkung von *o*-Amido-Benzaldehyd

verhält. Bei den verschiedenen Versuchen hat sich nun gezeigt, dass *o*-Amido-Benzaldehyd und Acetacetylchinolyl unter allen Umständen im Sinne des folgenden Schemas



[1] Berl. Ber., 25, 1756.

Digitized by Google

eine Substanz bildet, die ich als α-Dichinolylchinolin bezeichnen will, zumal sich ein rationeller Name für dieses Product wohl nur sehr schwierig construiren lässt.

Die Darstellung des Dichinolylchinolins wird in nachfolgender Weise vorgenommen. 20 *g* Acetacetylchinolyl werden in etwa 150 *cm*³ Alkohol gelöst und mit der zur Bildung der Natriumverbindung erforderlichen Menge Natronlauge versetzt. Dieser Lösung wird die alkoholische Lösung von *o*-Amido-Benzaldehyd (2 Mol.) zugegeben. Beim Erhitzen am Wasserbade färbt sich die Flüssigkeit allmälig gelblichbraun; nach etwa einer Stunde giesst man die Lösung in circa 1·5 *l* Wasser und erhitzt auf 80—100° so lange, bis der alkoholische Geruch verschwunden ist. In dem Masse als sich der Alkohol verflüchtigt, scheiden sich aus der Lösung feine, lange, asbestartige Nadeln ab. Nach circa zwei Stunden ist die Reaction beendet und man saugt die Lösung *(a)*, die sich beim Abkühlen milchig trübt, von den Krystallen *(b)* ab.

Die Krystalle *(b)* sind in Wasser und Äther kaum löslich, werden aber von siedendem Benzol, Essigäther und Alkohol verhältnissmässig leicht aufgenommen, und man krystallisirt die rohe Ausscheidung zur Reinigung am zweckmässigsten zuerst aus Alkohol, dann aus Essigäther, eventuell unter Anwendung von Thierkohle ein- bis zweimal um. Dadurch wird das Dichinolylchinolin in Form von seidenglänzenden, feinen, farblosen Nadeln gewonnen, die einen Schmelzpunkt von 150 bis 151° C. (uncorr.) zeigen. Bei höherer Temperatur verflüchtigt sich ein Theil der Base in unveränderter Form. Die Analysen der bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergaben Werthe, aus welchen die Formel $C_{27}H_{17}N_3$ abgeleitet wurde.

I. 0·2535 *g* Substanz gaben 0·7855 *g* Kohlensäure und 0·1062 *g* Wasser.
II. 0·2443 *g* Substanz gaben 0·7564 *g* Kohlensäure und 0·0999 *g* Wasser.
III. 0·2176 *g* Substanz gaben 21·2 *cm*³ Stickstoff bei 18·5° C. und 748 *mm*.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet
C	84·50	84·44	—	84·59
H	4·65	4·54	—	4·43
N	—	—	11·05	10·96

Digitized by Google

Das Dichinolylchinolin liefert Salze und Doppelsalze. Ich habe, um die Richtigkeit der gegebenen Formel zu controliren, das

Chlorhydrat dargestellt. Dasselbe bildet glanzlose, licht gelblichweiss gefärbte Krystallnadeln, die beim Abdunsten einer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure abgeschieden werden. Da die Substanz durch Wasser theilweise dissociirt, muss sie nach dem Absaugen zur Reinigung aus Salzsäure umkrystallisirt werden. Die Chlorbestimmung, die ich in einer im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Probe ausgeführt habe, zeigt, dass dieselbe nach der Formel $C_{27}H_{17}N_3+3\,HCl$ zusammengesetzt ist.

0·2216 *g* Substanz gaben 0·1933 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		Berechnet
Cl	21·57	21·62

Die Salzsäureverbindung wird nicht allein durch Wasser zum Theil zersetzt, sondern auch beim Erhitzen auf 100° tritt Abgabe von Salzsäure ein.

Chloroplatinat. Dasselbe ist in Wasser und verdünnter Salzsäure sehr schwierig löslich und fällt daher auf Zugabe von Platinchlorid zur heissen salzsauren Lösung des Dichinolylchinolins in Form kleiner, hellgelber, monokliner Nadeln aus, die nach dem Absaugen aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt wurden. Die Platinverbindung zerlegt sich beim Erhitzen auf Temperaturen über 200°, ohne zu schmelzen. Die Platin- und Chlorbestimmung in der krystallwasserfreien Substanz zeigten, dass dieselbe nach der Formel

$$2(C_{27}H_{17}N_3+3\,HCl)+3\,PtCl_4$$

zusammengesetzt ist.

I. 0·3953 *g* Substanz gaben 0·1155 *g* Platin.
II. 0·5071 *g* Substanz gaben 0·6531 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
Pt.....	29·21	—	29·53
Cl	—	31·87	32·04

Digitized by Google

Aurichlorat. Es bildet prächtig glänzende, hellgelb gefärbte Krystallnadeln, die durch Ausfällen einer mässig concentrirten Lösung des Dichinolylchinolin-Chlorhydrats mit Goldchlorid erhalten werden. Nach dem Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure erhält man die Verbindung rein, und zeigt dieselbe einen bei 255° C. (unter lebhaftem Aufschäumen) liegenden Schmelzpunkt. Das Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure muss unbedingt vorgenommen werden, weil sonst in der Regel der Goldgehalt zu niedrig gefunden wird, da die Verbindung durch verdünnte Salzsäure, leichter noch durch Wasser theilweise dissociirt wird. Solche partiell zersetzte Proben zeigen auch einen anderen, um 237° liegenden Schmelzpunkt. Die Chlor- und Goldbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergaben Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_{27}H_{17}N_3+3\,HCl+3\,AuCl_2$ gerechneten Werthen völlig übereinstimmen.

I. 0·4790 *g* Substanz gaben 0·2014 *g* Gold.
II. 0·4989 *g* Substanz gaben 0·6080 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
Au	42·04	—	42·08
Cl.....	—	30·14	30·38

Einwirkung von Jodmethyl.

Es war zu erwarten, dass das Dichinolylchinolin verschiedene Quantitäten von Jodalkylen zu addiren vermag, und ich habe daher versucht, durch die Einwirkung von Jodmethyl die drei möglichen Additionsproducte darzustellen. Es gelang mir jedoch nur, das Additionsproduct mit drei Molekülen Jodmethyl in reinem Zustande zu gewinnen. Dasselbe wird durch Erhitzen der Base mit einem Überschuss von Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf 160° dargestellt. Nach ungefähr zwei Stunden habe ich die Reactionsmasse, welche dunkelrothe Farbe und deutlich krystallinische Structur besitzt, durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Überschusse des Jodmethyls befreit und dann zunächst aus absolutem Methylalkohol umkrystallisirt. Die nun ausfallenden Krystalle habe

Digitized by Google

ich dann noch aus Wasser, in welchem sie in der Hitze ziemlich leicht mit lichtgelber Farbe löslich sind, umkrystallisirt und habe auch die Lösung mit Kohle zu entfärben gesucht. Aus dem sehr hell gefärbten Filtrat scheidet sich nun die Verbindung in dunkelrothen, zu Drusen verwachsenen, krystallwasserhältigen Nadeln ab. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 201° C. (uncorr.). Die im Vacuum bei 100° zur Gewichtsconstanz getrocknete Verbindung ergab einen Jodgehalt, der mit dem aus der Formel $C_{27}H_{17}N_3+3\,CH_3J$ berechneten völlig übereinstimmt.

0·4102 *g* Substanz gaben 0·3570 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

		Berechnet
J	47·03	47·09

Die lufttrockene Substanz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, wie ein Trockenversuch bei 100° (Vacuum) ergeben hat.

0·4270 *g* Substanz verloren 0·0168 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet
H_2O	3·93	4·26

Das Jodmethyl wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Dichinolylchinolin ein. Versetzt man eine alkoholische Lösung desselben mit Jodmethyl, so scheiden sich nach einiger Zeit hellgelb gefärbte Krystallnadeln ab, die nach dem Trocknen in Wasser jedoch nicht vollständig löslich sind, weil dem Additionsproduct noch unverändertes Dichinolylchinolin beigemischt ist. Wird die alkoholische Lösung der Base mit Jodmethyl, aber längere Zeit, auf 100—120° im Einschmelzrohr erhitzt, so findet sich in den ausgeschiedenen krystallinischen Massen allerdings keine unveränderte Base mehr vor, doch ist das Product keine einheitliche Substanz, zumal dieselbe nach dem Umkrystallisiren aus Wasser (wodurch wieder prächtig hellgelbe Nadeln erhalten wurden) weder constanten Schmelzpunkt noch constanten Jodgehalt zeigt. Der Schmelzpunkt des Reactions-

Digitized by Google

productes von verschiedener Darstellung wurde zwischen 192 und 196° C. beobachtet, der Jodgehalt schwankte zwischen 30·6 und 34·2. Offenbar liegt hier ein Gemisch der Additionsproducte mit einem und mit zwei Molekülen Jodmethyl vor. Ersteres Product würde einen Jodgehalt von 24·19, letzteres von 38·02 erfordern. Alle Versuche, die ich angestellt habe, um durch fractionirte Krystallisation die beiden Producte zu trennen, lieferten ein negatives Resultat. Beim Erhitzen dieses Gemisches mit einem Überschuss von Jodmethyl auf 160° wird selbstverständlich das Ganze in die früher besprochene, drei Moleküle Jodmethyl enthaltende Verbindung übergeführt.

Das Dichinolylchinolin ist, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, ziemlich beständig. Bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff lässt es sich hydriren. Durch Behandlung mit Oydationsmitteln, wie Chromsäure; wird es in eine krystallinische stickstoffhältige Verbindung übergeführt, über welche ich später Mittheilung machen werde.

Die mit *a* bezeichnete Lösung besitzt einen auffallend an Chinolin erinnernden Geruch und trübt sich beim Abkühlen in Folge Ausscheidung von Öltröpfchen. Ich habe die Lösung im Dampfstrom destillirt und konnte eine kleine Menge eines basischen schweren Öls erhalten. Dasselbe wurde durch Zugabe von Ätzkali abgeschieden und durch Destillation gereinigt. Nach Wiederholung dieser Operation erhielt ich ein farbloses Öl, welches den constanten, bei 242° liegenden Siedepunkt besitzt. Dasselbe zeigt alle Eigenschaften des Chinaldins und liefert bei der Analyse Zahlen, welche seine Identität erwiesen.

0 2433 *g* Substanz gaben 0·7494 *g* Kohlensäure und 0·1383 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_9N$
C	84·00	83·91
H	6·31	6·29

Die Bildung des Chinaldins trägt nichts Auffallendes an sich, da, wie ich Eingangs bemerkt habe, das Acetacetylchinolyl die Eigenschaft hat, bei längerer Einwirkung von

Digitized by Google

Basen in der Siedehitze in Aceton und Cinchoninsäure zu zerfallen. Offenbar hat hier ein Theil des Acetacetylchinolins diese Spaltung durchgemacht, und das Aceton hat nun in der bekannten Weise durch die Einwirkung auf *o*-Amido-Benzaldehyd die Bildung von Chinaldin veranlasst. Dass das Chinaldin wirklich dieser Spaltung seine Entstehung verdankt, geht daraus hervor, dass die wässerigen Destillationsrückstände in erheblichen Quantitäten Cinchoninsäure enthalten, die nach dem Concentriren derselben durch Kupferacetat aus der mit Essigsäure neutralisirten Lösung abgeschieden werden konnte.

Bei den verschiedenen Versuchen, die ich angestellt habe, um ein Molekül Acetacetylchinolyl mit einem Molekül *o*-Amido-Benzaldehyd zu condensiren, konnte ich niemals das erhoffte Acetdichinolyl erhalten, sondern stets trat die Bildung des Dichinolylchinolins ein; dafür war die Menge der rückgebildeten Cinchoninsäure entsprechend vergrössert.

Digitized by Google

Studien über die Phtaleïne

I. Abhandlung

von

J. Herzig und **H. Meyer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Vor einiger Zeit[1] haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass man beim Alkyliren des Phenolphtaleïns nur den Lactonäther erhält, was gegen die übliche, von Friedländer zuerst aufgestellte chinoide Formel des Natriumsalzes zu sprechen scheine. Wir konnten weiterhin aus Friedländer's[2] eigener Arbeit Argumente gegen die von ihm aufgestellte Formel des Oxims erbringen. Endlich haben wir erklärt, dass Friedländer selbst seine Interpretation der Oximbildung jetzt nicht mehr als ganz zutreffend betrachtet.

Seither war unser Streben dahin gerichtet die Constitution der Alkalisalze, sowie ganz besonders die des Oxims des Phenolphtaleïns durch exacte einwurfsfreie Versuche sicherzustellen. Diese Studien gestalten sich aber sehr mühevoll und complicirt, so dass wir nicht einmal jetzt das Ende derselben voraussehen können.

Unterdessen häuft sich das experimentelle Material und ausserdem wird der Kreis der Forscher, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigen, ein immer grösserer. Wir haben uns daher entschlossen, schon jetzt die bisher gemachten Versuche zu publiciren, indem wir uns die theoretische Verwerthung der-

---

[1] B. 28, 3258.

[2] B. 26, 172.

Digitized by Google

selben für den Zeitpunkt vorbehalten, in welchem wir ein klares abgerundetes Bild über die Constitution der Phtaleïnsalze und des Oxims werden liefern können.

Es soll nun die Beschreibung des Dimethyläthers folgen.

Dimethylphenolphtaleïn.

Dasselbe wird in der üblichen Weise durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natron und Jodmethyl auf Phenolphtaleïn erhalten.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird die Substanz in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit wässerigem Alkali gewaschen. Der Äther ist in Alkohol nicht leicht löslich und krystallisirt daraus in Form weisser glänzender Blättchen, welche den constanten Schmelzpunkt 97—99° C. besitzen.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Productes ergab:

I. 0·2200 *g* Substanz gaben 0·6161 *g* Kohlensäure und 0·1022 *g* Wasser.
II. 0·2532 *g* Substanz gaben 0·7075 *g* Kohlensäure und 0·1154 *g* Wasser.
III. 0·4445 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6040 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	76·37	76·20	—	76·30
H	5·16	5·06	—	5·20
CH_3O	—	—	17·92	17·92

Der Dimethyläther ist in verdünnten Alkalien unlöslich. Behandelt man ihn aber mit concentrirtem alkoholischen Kali und destillirt dann den Alkohol ab, so hinterbleibt ein Rückstand, der sich in Wasser leicht löst. Aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern der ursprüngliche, in Kali unlösliche Äther wieder aus. Diese Fällung kann auch durch Einleiten von Kohlensäure bewerkstelligt werden. Es sind dies Erscheinungen, wie sie Nietzki, Fischer und Hepp, sowie Haller und Guyot bei ihren Lactonäthern beobachtet haben.

Digitized by Google

Versuche, den in der alkalischen Lösung vorhandenen Körper zu methyliren oder nach Schotten-Baumann zu benzoyliren, misslangen; in beiden Fällen wurde wieder das ursprüngliche in Kali unlösliche Product erhalten.

Der Dimethyläther löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll rother Farbe auf. Beim Verdünnen fällt der Äther unzersetzt wieder aus. Eine ähnliche Färbung, wenn auch nicht so intensiv, zeigt das Phenolphtaleïn selbst.

In alkalischer Lösung lässt sich der Äther mit Zinkstaub reduciren. Beim Ansäuern dieser Lösung erhält man eine weisse krystallinische Ausscheidung, welche in Äther aufgenommen wird. Das Solvens hinterlässt nach dem Abdestilliren einen weissen Körper, der aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt constant bei 144—146° liegt. Die Analyse dieser Verbindung lieferte Zahlen, welche mit den für eine Dimethoxytriphenylcarbonsäure gerechneten ganz gut übereinstimmen. Dieser Formel gemäss ist es auch, dass der Körper in verdünntem Alkali sich ganz leicht löst. Ausserdem konnten wir durch weitere Alkylirung den Ester dieser Säure darstellen, welcher in Form eines in Kalilauge unlöslichen Syrups erhalten wurde, der, verseift, wieder die ursprüngliche bei 144—146° schmelzende, in Alkali lösliche Verbindung lieferte.

Durch die erwähnten Thatsachen glauben wir den Dimethyläther genügend charakterisirt zu haben und wollen nur noch einen für die theoretische Betrachtung dieser Alkylirung sehr wichtigen Umstand erwähnen.

Durch wiederholtes Hinzufügen von Kali und Jodmethyl haben wir die Reaction so weit getrieben, dass die alkalische Lösung gar keine Färbung mehr zeigte, ohne irgend ein anderes Reactionsproduct beobachten zu können. Das Phenolphtaleïn war also ganz in Alkylderivate umgewandelt worden, und doch konnte man dabei ein anderes Derivat als den farblosen Lactonäther nicht beobachten. Es ist aber trotzdem nicht ausgeschlossen, dass wir, wenn uns die Natur und die Eigenschaften der chinoiden Äther bekannt wären, geringe Mengen solcher Körper hätten nachweisen können. Irgend welche markante Thatsachen, die auf das Vorhandensein derselben hindeuten würden, waren aber jedenfalls nicht zu constatiren.

Digitized by Google

Der Dimethyläther ist eigentlich schon von Baeyer[1] beobachtet worden; einer genauen Untersuchung ist er aber nicht unterzogen worden; demzufolge wurde er auch nicht als lactonartig charakterisirt. Gleichzeitig und unabhängig von uns hat Grande[2] diesen Äther dargestellt, ohne irgendwelche theoretische Schlussfolgerungen daraus zu ziehen. Seine Angaben stimmen mit den unserigen so ziemlich überein, bis auf den Schmelzpunkt, den er bei 101—102° fand. In einer weiteren Publication hat Grande[3] auch die Dimethoxytriphenylmethancarbonsäure beschrieben, deren Schmelzpunkt er mit 149—150° angibt.

Unmittelbar nach unserer Publication haben Bistrzycki und Nencki[4] einen Versuch mitgetheilt, der zur Aufklärung der Constitution der Phenolphtaleïnalkalisalze beitragen sollte.

Beim Benzoyliren des Phenolphtaleïns nach Schotten-Baumann erhielten sie nur den lactonartigen Äther, was für die Lactonform der Salze sprechen würde.

Dieser Versuch zeigt, dass der Unterschied, welcher zwischen dem Verlauf des Benzoylirens und Alkylirens beim Fluoresceïn existirt, beim Phenolphtaleïn nicht statt hat. Hier erhält man in beiden Fällen den lactonartigen Äther, während das Fluoresceïn beim Benzoyliren in alkalischer Lösung nach R. und H. Meyer[5] den lactonartigen, beim Alkyliren hingegen nach Fischer und Hepp,[6] sowie Nietzki und Schroeter[7] hauptsächlich den chinoiden Diäther liefert.

---

[1] Ann., 202, 68.

[2] Atti della R. Accad. d. Science di Torino, Vol. XXX.

[3] Gaz. chim. ital., 26, 222.

[4] B. 29, 131.

[5] B. 28, 2963. Da die Autoren von einer schlechten Ausbeute sprechen, so wäre es möglich, dass ein chinoides Nebenproduct übersehen wurde, zumal der Ausgangspunkt der ganzen Arbeit ein anderer war.

[6] B. 27, 2790 und B. 28, 397.

[7] B. 28, 44. Gestützt auf den Ausdruck »in vorwiegender Menge« auf S. 49 und »in bedeutender Menge« auf S. 55 der Abhandlung haben wir in den »Berichten« (28, 3258) behauptet, dass — nach Nietzki und Schroeter — das Hauptproduct beim Fluoresceïn der lactonartige Äther sei. Prof. Nietzki theilt uns gütigst mit, dass dies ein Missverständniss und dass das Hauptproduct beim Äthyliren der chinoide Diäther sei.

Digitized by Google

Die Beobachtung von Bistrzycki und Nencki hat übrigens ihr Präcedenz in der Darstellung des lactonartigen Dibenzyläthers aus Phenolphtaleïnkalium und Benzylchlorid von Haller und Guyot.[1] Der Dibenzyläther ist fast allgemein als in blauen Blättchen krystallisirend beschrieben, was schon a priori sehr unwahrscheinlich war. In der That krystallisirt der Körper in schönen, weissen, glänzenden Blättchen, welche den Schmelzpunkt 149° besitzen, und das Wörtchen »bleu« in der Arbeit von Haller und Guyot ist ein Druckfehler für »blanc«. Den Fehler haben die Autoren selbst im Band 116, S. 660 der Comptes-rendus corrigirt. Leider ist trotzdem diese störende Angabe in die deutschen Referate und Handbücher übergegangen.

Wir müssen noch einige Beobachtungen erwähnen, die sich auf die Fluoresceïnäther beziehen.

Wir haben bereits in unserer kurzen Mittheilung bemerkt, dass man beim Verseifen des Acetylproductes des Hydroxyläthers von Nietzki den Hydroxyläther nahezu weiss erhält, dass derselbe aber eine grosse Neigung zur Gelbfärbung zeigt. Die Vermuthung liegt nahe, dass ihm eigentlich die Lactonform zukommt, dass aber diese Form für ihn die labile ist. Wir befinden uns erfreulicherweise in diesem Punkte in voller Übereinstimmung mit Prof. Nietzki, der uns darüber Folgendes mittheilt: »Sie werden diese Erscheinungen in noch viel höherem Maasse wahrnehmen, wenn Sie durch Verseifen des Baeyerschen Eosindiäthyläthers den Monoäther darstellen. Offenbar kommt dem farblosen Monoäther von Baeyer die Lactonformel zu, er hat aber eine grosse Tendenz, sich roth zu färben. Durch Ätherification mit Alkohol und Salzsäure entsteht aber der chinoide Diäther und dieser bildet sich auch bei der alkalischen Äthylirung.«

Dass auch beim Hydroxyläther des Fluoresceïns nur der chinoide Diäther sich bildet, ist schon von Nietzki und Schroeter constatirt worden.

---

[1] Compt. rend., 116, 48.

Digitized by Google

Durch Anwendung besonderer Vorsichtsmassregeln hofften wir, aus diesem Äther den Lactondiäther darstellen zu können. Dies ist uns trotz aller Mühe nicht gelungen, und ebenso wenig konnten wir den Hydroxyläther rein weiss erhalten.

Jedenfalls bleibt es sehr bemerkenswerth, dass dieser Äther dem Aussehen nach lactonartig, sich sowohl bei alkalischer als auch saurer Äthylirung chinoid verhält und dass er hingegen bei der Bromirung wieder als Lactonäther reagirt, insoferne nämlich, als er kein dem Eosin entsprechendes Product liefert.

Die Natur der chinoiden Körper ist bis jetzt theilweise durch die Verseifung der Alkylgruppe, theilweise durch das Studium der vollkommenen Alkylirung nachgewiesen. Es war von Interesse, einen chinoiden Äther erschöpfend zu acetyliren, weil wir ja wissen, dass so manche Hydroxylgruppe sich durch Acetylirung nachweisen lässt, während sie für die Alkylirung so gut wie nicht existirt. Ausserdem lag ja die Möglichkeit vor, dass der Äther gegen die Alkylirung chinoid, gegen die Acetylirung aber lactonartig reagiren würde. Der Umstand, dass die Carboxylgruppe ätherificirt ist, bietet kein Hinderniss gegen die Umwandlung in einen Lactonäther, da ja der chinoide Carboxylmonoäther des Fluoresceïns bei der alkalischen Äthylirung auch kleine Mengen Lactonäther liefert.

Um uns in dieser Richtung Klarheit zu verschaffen, haben wir eben diesen Carboxylmonoäther der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unterworfen, wobei wir einen aus Alkohol in intensiv gelben Nadeln krystallisirenden Körper erhalten haben, der bei 189—190° schmilzt.

Die Analyse zeigte, dass der Äther sich auch bei der Acetylirung ganz normal verhält und dass eine Umwandlung in einen Lactonäther nicht stattgefunden hat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_5)(C_2H_3O)$
	I	II	
C	71·52	—	71·64
H	4·61	—	4·47
C_2H_5O	—	11·00	11·19

Digitized by Google

Was nun das Zurückschliessen von der Natur der Äther auf die der Salze betrifft, so haben wir die verschiedenen Möglichkeiten bereits erwähnt und unsere Ansicht dahin präcisirt, dass bis auf Weiteres für die Annahme der chinoiden Natur der Alkalisalze des Phenolphtaleïns gar kein zwingender Grund vorhanden ist. Allerdings ist es uns sehr fraglich geworden, ob und in welchem Umfange man von den Äthern auf die Configuration der Salze überhaupt zurückschliessen darf. Von theoretischen Gesichtspunkten aus ist es ja ganz gut denkbar und sogar wahrscheinlich, dass man bei der Alkylirung eines bestimmten Salzes Äther erhalten kann, die auch anderen Formen des Salzes entsprechen. Praktisch wird von den anderen Arten der Äther so wenig entstehen, dass man sie übersehen wird, und dementsprechend sind auch derlei Fälle so selten beobachtet worden.

Nun liegen ja die beobachteten Thatsachen beim Phenolphtaleïn insoferne einfach, als man bisher bei allen Gelegenheiten nur Lactonäther erhalten hat. Wenn man aber die Ergebnisse beim Fluoresceïn berücksichtigt, so könnte man sich trotzdem dazu entschliessen, den Salzen die chinoide Form zuzuschreiben, wenn hiefür ein zwingender Grund angeführt werden könnte. Dies ist aber umso weniger der Fall, als ja jetzt nicht einmal mehr dem sogenannten Oxim die chinoide Structur zuerkannt werden kann.

Das Studium dieser Verhältnisse beim Phenolphtaleïn ist um so schwieriger, als wir keine krystallisirten Salze desselben kennen und daher über die chemische Individualität der Körper, welche der Ätherificirung unterworfen werden, nichts aussagen können. In der Absicht, womöglich chemisch gut charakterisirte Salze zu ätherificiren, haben wir die Darstellung der Alkalisalze des Tetrajodphenolphtaleïns versucht.

Zwar sagen Classen und Löb[1] auf S. 1607: »Sämmtliche Salze (des Tetrajodphenolphtaleïns) sind amorph«, allein einige Zeilen weiter heisst es dann, dass »das Natrium- und Kaliumsalz in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen« darstellen.

---

[1] B. 28, 1603.

Digitized by Google

Leider ist uns die Darstellung dieser krystallisirten Salze nicht gelungen.

Eine Anfrage an Herrn Geheimrath Classen hat uns Herr Privatdocent Dr. Walther Löb dahin beantwortet, dass »diese scheinbar widersprechende Angabe sich auf die Erscheinung bezieht, dass beim langsamen Verdunsten einer genau neutralen Lösung von Tetrajodphenolphtaleïn in Alkali, auf der Oberfläche sich augenscheinlich prismatische Krystalle abscheiden. Dieselben sind aber nicht isolirt worden. Sollten im Fabriksbetrieb dieselben auftreten, so werden sie gesammelt und uns geschickt werden«.

Sollte dies in absehbarer Zeit der Fall sein, so behalten wir uns vor, die Salze genau zu studiren.

Einer der Hauptgründe, welche wir gegen die Friedländer'sche Formel des Oxims angeführt haben, war der, dass das Reductionsproduct desselben in Salzsäure unlöslich ist. Wäre das Oxim nach der Annahme von Friedländer constituirt, so müsste es bei der Reduction ein Amin geben und dieses sich dann weiterhin in Säuren löslich erweisen. Wir haben nun die Reduction wiederholt und können die Angaben von Friedländer vollkommen bestätigen.

Das Reductionsproduct krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 253—257° schmelzen.

Da der Körper bei 100° sich etwas gelblich färbt, haben wir die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz analysirt. Dabei hat es sich gezeigt, dass die vacuumtrockene Verbindung ein Molekül Krystallalkohol enthält.

I. 0·2252 *g* Substanz gaben 0·5970 *g* Kohlensäure und 0·1240 *g* Wasser.
II. 0·3052 *g* Substanz gaben 9·4 *cm*³ Stickstoff bei 14·5° C. und 743 *mm* B.
III. 0·2998 *g* Substanz gaben 10·5 *cm*³ Stickstoff bei 16·5° C. und 742 *mm* B.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_3+C_2H_5OH$
	I	II	III	
C	72·29	—	—	72·32
H	6·11	—	—	6·30
N	—	3·53	3·97	3·83

Digitized by Google

Dass in der That Krystallalkohol vorhanden war, beweist die Methoxylbestimmung, wenn sie auch begreiflicherweise nicht so gute Zahlen geliefert hat, wie man es sonst erwarten kann.

0·2851 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1560 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_3+C_2H_5OH$
C_2H_5O ...	10·53	12·30

Das Reductionsproduct ist in Kali löslich und durch Kohlensäure fällbar.

Dieses Derivat, auf gewöhnliche Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, liefert ein Acetylproduct, welches aus Alkohol in weissen compacten Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 205—208° liegt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·2180 *g* Substanz gaben 0·5698 *g* Kohlensäure und 0·1002 *g* Wasser.
II. 0·2285 *g* Substanz gaben 0·5962 *g* Kohlensäure und 0·10075 *g* Wasser.
III. 0·4493 *g* Substanz gaben 12·8 cm^3 Stickstoff bei 19° C. und 746·3 *mm* B.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{15}NO_3(C_2H_3O)_2$
	I	II	III	
C	71·28	71·15	—	71·47
H	5·10	4·89	—	5·21
N	—	—	3·2	3·4

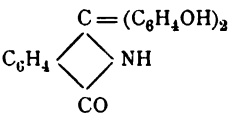
Man kann sich leicht überzeugen, dass unsere Analysenresultate ebenso gut auf die Formel $C_{20}H_{17}NO_3$ als auf die Formel $C_{20}H_{15}NO_3$ für das Reductionsproduct bezogen werden können. Nicht so gut, aber immerhin noch verwendbar stimmen die von Friedländer gefundenen Werthe mit den für die Formel $C_{20}H_{15}NO_3$ gerechneten überein. Nach dieser Formel hätte das Reductionsproduct die Zusammensetzung eines Phenolphtaleïnimids und das »Oxim« wäre Phenolphtaleïnoximid.

Digitized by Google

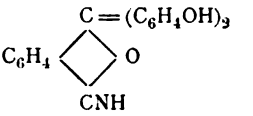
Durch Condensation von Phtalimid mit Phenol haben nun Errera und Gasparini[1] ein Phenolphtaleïnimid dargestellt, dessen Schmelzpunkt sie bei 259—262° C. fanden. Das Reductionsproduct des Oxims schmilzt, wie oben bereits erwähnt, bei 253—257° C., und man konnte an eine Identität beider Körper denken, zumal in beiden Fällen das Lösungsmittel als Krystallalkohol, respective Krystallbenzol zurückgehalten wird. Nun wird aber der Schmelzpunkt des Diacetylphenolphtaleinimids von Errera und Gasparini bei 254—256° angegeben, während der Schmelzpunkt unseres Diacetylderivates, wie oben erwähnt, bei 205—208° liegt. Wir haben durch Wiederholen der Versuche Errera's die Richtigkeit der Angaben dieses Autors bestätigen können.

Damit ist die Identität beider Körper ausgeschlossen; die Möglichkeit, dass das Reductionsproduct des »Oxims« ein Phenolphtaleïnimid ist, bleibt aber offen.

Errera und Gasparini haben ihrer Reaction die symmetrische Formel des Phtalimids zu Grunde gelegt und geben ihrem Körper die symmetrische Configuration



ohne irgendwelchen Grund dafür anzuführen. Diese Formel könnte man mit viel mehr Wahrscheinlichkeit für das Reductionsproduct des »Oxims« annehmen, so dass dann für das Product von Errera die unsymmetrische Structur



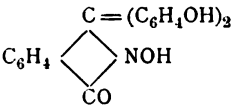
zurückbliebe.

Der aus der symmetrischen Formel des Reductionsproductes abgeleitete Ausdruck

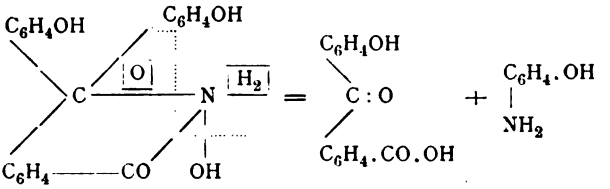
---

[1] Gaz. chim. ital., 24 [1], 71.

Digitized by Google



für das »Oxim« hat den Vorzug, uns die von Friedländer beobachtete Zersetzung der Substanz in *p*-Oxy-*o*-Benzoylbenzoësäure und *p*-Amidophenol eleganter zu erklären, als es nach der ursprünglichen Oximformel möglich war:



Ebenso einfach gestaltet sich die Erklärung der von Friedländer und Stange studirten Zersetzungen des »Oxims« des Tetrabromphenolphtaleïns, sowie des Orthokresolphtaleïnoxims. In beiden Fällen folgt direct aus der Gleichung die Bildung von Dibrom-*p*-Amidophenol, respective *p*-Amido-*o*-Kresol, so dass wir also gegen die alte Oximformel einen positiven Vortheil zu verzeichnen hätten, da dieselbe diese Zersetzung gar nicht erklären konnte.

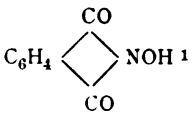
Den Körper von Errera betreffend, möchten wir noch bemerken, dass bezüglich seiner Constitution noch andere Möglichkeiten ins Auge zu fassen sind, und zwar ganz besonders mit Rücksicht auf den complicirten Mechanismus der Reaction und auf die, wie die Autoren selbst angeben und wir bestätigen können, äusserst schlechte Ausbeute. Bei der endgiltigen Discussion dieser Formel werden jedenfalls die einschlägigen Arbeiten von Liebermann, Allendorf und anderen Autoren zu berücksichtigen sein.

In dieser Richtung sollen sich unsere weiteren Versuche zur Aufklärung der Constitution des »Oxims« bewegen.

Wir gedenken ausserdem das zuerst von Cohn[1] dargestellte Phtalylhydroxylamin

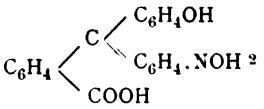
[1] Ann. Ch. Pharm., 205, S. 295.

Digitized by Google



mit Phenol zu condensiren, um so vielleicht zum »Oxim« selbst oder zu einem Isomeren desselben zu gelangen.

Ein weiterer Einwand gegen die alte Oximformel lässt sich aus dem Studium der Acetylderivate erheben. Ein Körper von der Configuration



müsste entweder ein Mono- oder ein Diacetylderivat liefern, welche aber jedenfalls in verdünnten Alkalien löslich wären. Nun sagt aber Friedländer selbst, dass die Acetylverbindung alkaliunlöslich ist.

Bei der Wiederholung der Acetylirung hat es sich gezeigt, dass diese Reaction ziemlich complicirt verläuft. Es entstehen dabei mindestens drei Körper, von denen wir zwei bereits rein dargestellt und analysirt haben. Keine dieser Verbindungen ist in Alkalien löslich. Das Studium derselben und ihrer Verseifungsproducte verspricht eine weitere Aufklärung in Bezug auf die Constitution des sogenannten Oxims. Wir haben jetzt eine grössere Menge des letzteren acetylirt und hoffen, in der nächsten Zeit darüber ausführlich berichten zu können.

Fasst man nun die von Friedländer und Stange[3] beobachteten Thatsachen und die von uns in dieser Abhandlung

---

[1] Die unsymmetrische Structur dieses Körpers halten wir selbstverständlich nicht für ganz ausgeschlossen.

[2] Gegen diese Formel mit einer freien Carboxylgruppe liesse sich übrigens auch der Umstand geltend machen, dass das Oxim aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure gefällt wird.

[3] B. 26, 2260.

Digitized by Google

erwähnten Versuche zusammen, so kann man schon heute constatiren, dass von allen möglichen Formeln des Oxims die von Friedländer die unwahrscheinlichste geworden ist. Wir besitzen demnach für die Möglichkeit einer chinoiden Bindungsweise beim Phenolphtaleïn selbst gar keinen exacten Beweis, insofern als kein Derivat bekannt ist, welches zweifellos chinoide Structur besässe.

Für das Fluoresceïn und die Rhodamine ist die chinoide Natur gewisser Äther durch die schönen Resultate von Nietzki und Schroeter, Bernthsen, Fischer und Hepp nachgewiesen.

Es ist vielleicht nicht unwichtig, daran zu erinnern, dass auch hier der Beweis bis jetzt nur indirect — durch Verschwinden einer Hydroxyl- und Auftreten einer Carboxylgruppe — und nicht direct — durch Nachweis des Chinonsauerstoffes — erbracht wurde.

Digitized by Google

Über das α-Acetacetylpyridyl

von

Karl Micko.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Im Anschlusse an eine Untersuchung über das γ-Acetacetylchinolyl[1] von H. Weidel habe ich versucht, durch Condensation des Pikolinsäureeäthylesters mit Aceton das α-Acetacetypyridyl darzustellen. Die Versuche, über deren Resultate ich im Folgenden Bericht erstatte, haben gezeigt, dass diese Verbindung in ausserordentlich glatter Weise durch das nachstehende Verfahren gewonnen werden kann. 30 *g* von vollkommen reinem Pikolinsäureäthylester wurden mit 13·5 *g* Aceton (vollständig entwässert) und mit 60 *g* Benzol vermischt. Diese Lösung wurde allmälig unter Kühlung auf völlig alkoholfreies Natriumäthylat getropft, welches aus 5·25 *g* Natrium[2] und absolutem Alkohol hergestellt worden war. Unter ziemlich bedeutender Erwärmung nimmt die Flüssigkeit eine schwach gelbbräunliche Farbe an. Sobald die gesammte Menge des Gemisches eingetragen ist, findet auch eine völlige Auflösung des Natriumäthylats statt. Zur Vollendung der Reaction wird das Ganze noch in ein 40—50° warmes Wasserbad gestellt und darin etwa eine Stunde belassen. Nach dem Abkühlen beginnt sich die Flüssigkeit zu trüben und es findet Abscheidung eines fein krystallinischen, gelblich gefärbten Niederschlages

[1] Siehe die vorstehende Abhandlung.

[2] Diese Menge entspricht einem circa 15—20procentigen Überschusse. Die Verwendung eines solchen Überschusses hat sich als günstig für die Ausbeute erwiesen.

Digitized by Google

statt, der sich so rasch vermehrt, dass die ganze Masse zu einem dicken Brei erstarrt. Derselbe wurde mit circa 250 cm^3 Wasser vermischt und so lange mit Kohlensäure behandelt, bis der krystallinische Niederschlag vollständig gelöst war.[1] Durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol kann nun der Lösung leicht die gesammte Menge des α-Acetacetylpyridyls entzogen werden, welches durch Zersetzung der früher abgeschiedenen Natriumverbindung entstanden ist.

Die vereinigten Benzolauszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren ein braungefärbtes Öl, welches beim Abkühlen nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das wieder Verflüssigte habe ich behufs weiterer Reinigung zunächst einige Zeit im Vacuum auf die Temperatur von 80—90° erwärmt, um die letzten Reste des Benzols zu vertreiben, und dann im Vacuum destillirt. Bei dem Druck von 15 *mm* siedet die Flüssigkeit bei 137—143° C. ohne dass Zersetzung eintritt. Das schwach gelbgefärbte Destillat erstarrt sehr bald; wobei lebhafte Wärmeentwicklung eintritt.

Durch Abpressen des so erhaltenen Krystallkuchens konnte eine kleine Quantität eines öligen Nebenproductes entfernt werden. Nach dem Pressen habe ich die Substanz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther endlich in völlig reinem Zustande erhalten. Die Verbindung, die sich nach der Gleichung

$$C_5H_4N\,COO\,C_2H_5 + CH_3.CO.CH_3 = C_5H_4N\,CO\,CH_2CO.CH_3 + C_2H_5OH$$

bildet, entsteht nach dieser Vorschrift in sehr guter Ausbeute und ich habe bei den verschiedenen Darstellungen durchschnittlich 70—74% der theoretischen Ausbeute erzielt.

Das α-Acetacetylpyridyl hat ein ganz aussergewöhnliches Krystallisationsvermögen und kann dasselbe je nach Temperaturen- und Concentrationsverhältnissen in sehr verschiedenen Formen erhalten werden. Eine Lösung der Substanz in Petroläther, welche in der Siedehitze hergestellt war, scheidet die Verbindung in Krystallspiessen ab, die zu Drusen verwachsen sind. Eine derartige, verdünnte Lösung bildet zarte, nadel-

[1] Statt Kohlensäure einzuleiten, kann auch die Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure neutralisirt werden.

Digitized by Google

förmige Krystalle, die zu flockenförmigen Gebilden angeordnet sind.

Übersättigte Lösungen, welche sich beim ruhigen Stehen durch allmäliges Abdunsten concentrirter Lösungen bei 18° bis 20° C. bilden, scheiden das α-Acetacetypyridyl in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Krystallen ab, die wohlausgebildete monokline Pyramiden darstellen oder lange (bis zu 10 *cm*) Prismen bilden.

Herr Dr. P. Heberdey hatte die Liebenswürdigkeit, diese Krystalle einer Untersuchung zu unterziehen und theilt über dieselben Folgendes mit:

»Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 0{\cdot}4679 : 1 : 0{\cdot}4824.$

$\eta = 82°2.$

Formen:

(110), (121), (010), (011).

Winkelwerthe:

110 : 110	49°	30′
110 : 011	73	10
011 : 011	49	30
011 : 121	43	44
011 : 010	65	15.«

Der Schmelzpunkt des Acetacetylpyridyls liegt bei 49° bis 50° C. (uncorr.). Es wird leicht von Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und siedendem Petroläther in Lösung gebracht. In Wasser ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Sie ist, wie schon erwähnt, in höherer Temperatur flüchtig und verdunstet auch in sehr geringer Quantität schon bei gewöhnlicher Temperatur; sie zeigt daher einen schwach aromatischen Geruch.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid nach Art der β-Diketone eine intensiv rothe Reaction, die ähnlich in ihrem Farbenton der Rhodonreaction ist.

Die Analysen der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben Zahlen, aus welchen die Formel $C_9H_9NO_2$ abgeleitet werden konnte.

Digitized by Google

I. 0·2702 *g* Substanz gaben 0·6553 *g* Kohlensäure und 0·1334 *g* Wasser.
II. 0·2775 » » 0·6730 » » 0·1253 »
III. 0·2668 » » 0·6482 » » 0·1323 »
IV. 0·2988 » » 23 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° C. und 748·9 *mm* Druck.
V. 0·2986 *g* Substanz gaben 23 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 22° C. und 750·2 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet
	I	II	III	IV	V	
C	66·14	66·14	66·26	—	—	66·25
H	5·48	5·01	5·51	—	—	5·52
N	—	—	—	8·67	8·60	8·59

Die angegebene Formel habe ich durch Untersuchung einer Anzahl von Salzen und Doppelverbindungen verificirt.

Salzsaure Verbindung. Dieselbe wird in Form von wasserhellen, hygroskopischen Krystallen erhalten, die sich aus einer Lösung des α-Acetacetylpyridyls in verdünnter Salzsäure beim Abdunsten im Vacuum über Ätzkalk und Schwefelsäure ausscheiden. Die Verbindung ist ziemlich zersetzlich. Schon beim Trocknen bei etwa 100° C. tritt Verfärbung unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe ein. Höher erhitzt schwärzt sich die Substanz und schmilzt schliesslich unter Zersetzung. Für die Analyse habe ich die Verbindung zwischen 50° und 60° C. im Vacuum getrocknet. Dabei konnte ich die Beobachtung machen, dass sich ein Theil derselben unzersetzt verflüchtigte. Die Chlorbestimmung ergab einen mit der Formel $C_9H_9NO_2+HCl$ übereinstimmenden Werth.

0·2448 *g* Substanz ergaben 0·1780 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	17·98	17·79

Chloroplatinat. Dasselbe fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung der Base in mässig concentrirter Salzsäure sofort in kleinen Krystallblättchen aus. Die von der Mutterlauge getrennte Ausscheidung habe ich nach dem

Digitized by Google

Waschen mit verdünntem Alkohol aus heisser (etwa 15-procentiger) Salzsäure umkrystallisirt. In derselben ist die Verbindung in der Siedehitze ziemlich leicht löslich und krystallisirt in gelbrothen Krystalltafeln, die wasserhältig sind. Da das Chloroplatinat schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur unter Dunkelfärbung Zersetzung erfährt, so musste ich dasselbe auch im Vacuum bei 50° C. trocknen. Die Platin- und Chlorbestimmungen lieferten Zahlen, welche für die Formel $2(C_9H_9NO_2+HCl)+PtCl_4$ beweisend sind.

I. 0·2080 *g* Substanz gaben 0·2418 *g* Chlorsilber.
II. 0·2188 *g* Substanz gaben 0·0582 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Cl.....	28·76	—	28·48
Pl.....	—	26·59	26·39

Die lufttrockene Verbindung enthält zwei Moleküle Wasser, wie die folgende Analyse beweist:

I. 0·1818 *g* Substanz gaben 0·0458 *g* Platin.
II. 0·1998 *g* Substanz gaben 0·2228 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Pt.....	25·19	—	25·16
Cl.....	—	27·59	27·62

Ich habe durch Vermischen einer Lösung der salzsauren Verbindung mit Goldchlorid versucht, ein Aurichlorat herzustellen. Die Bildung desselben erfolgt, doch findet während des Abdampfens unter Abscheidung von Gold totale Zersetzung statt.

Mit Quecksilberchlorid bildet das Acetacetylpyridyl zwei Doppelverbindungen.

Erste Quecksilberverbindung. Dieselbe ist nach der Formel $C_9H_9NO_2+HCl+HgCl_2+2H_2O$ zusammengesetzt und

Digitized by Google

scheidet sich in kleinen, glänzenden, pyramidenförmigen Kryställchen ab, wenn eine mit concentrirter Salzsäure stark angesäuerte alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Sublimatlösung versetzt und langsam abdunsten gelassen wird. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab die mit obiger Formel übereinstimmenden Werthe.

I. 0·2670 *g* Substanz gaben 0·1050 *g* Quecksilber und 0·2311 *g* Chlorsilber.
II. 0·4488 *g* Substanz gaben 0·1760 *g* Quecksilber und 0·3868 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Hg	39·32	39·21	39·48
Cl.....	21·41	21·32	21·03

Die lufttrockene Substanz enthält, wie früher angegeben, zwei Moleküle Wasser, welche zwischen 50° und 60° C. im Vacuum vollständig entweichen. Die Analyse des bei dieser Temperatur getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

I. 0·2750*g* Substanz gaben 0·1154*g* Quecksilber und 0·2534*g* Chlorsilber.
II. 0·4306*g* Substanz gaben 0·1815*g* Quecksilber und 0·3953*g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Hg	41·96	42·15	42·51
Cl.....	22·79	22·71	22·64

Zweite Quecksilberverbindung. Wird die vorhin beschriebene Quecksilberverbindung aus warmem, verdünntem Alkohol (60—70-procentig) umkrystallisirt, so scheiden sich nicht mehr die pyramidenförmigen Krystalle ab, sondern es bilden sich seidenglänzende, farblose, feine Nadeln. Beim Auflösen muss jedoch ein zu langes Erhitzen vermieden werden, weil sonst eine Abscheidung von Quecksilberchlorür und Quecksilber eintritt.

Digitized by Google

Die Quecksilber- und Chlorbestimmung dieses krystallwasserfreien Productes führte zur Formel $C_9H_9NO_2 + HgCl_2$.

I.	0·3034 *g* Substanz	gaben	0·1390 *g* Quecksilber	und	0·2040 *g* Chlorsilber.
II.	0·2954	»	»	0·1338	»	»	0·1956	»
III.	0·3903	»	»	0·1779	»	»	0·2594	»

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III	Berechnet
Hg	45·81	45·29	45·58	46·08
Cl	16·62	16·38	16·44	16·36

Einwirkung concentrirter Alkalien.

Beim längeren Erhitzen einer Lösung des α-Acetacetylpyridyls in concentrirter Kali- oder Natronlauge auf 100° C. findet Zersetzung statt. Wird nun die Lösung im Dampfstrom destillirt, so verflüchtigt sich Aceton, welches mit Hilfe der Jodoformreaction durch sein Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung und fuchsinschwefelige Säure als solches erkannt wurde. Im Destillationsrückstand findet sich Pikolinsäure vor, die durch das charakteristische Kupfersalz nachgewiesen wurde. Die Zersetzung findet demnach im Sinne der Gleichung

$$C_9H_9NO_2 + KOH = C_6H_4NO_2K + C_3H_6O$$

statt.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Das α-Acetacetylpyridyl charakterisirt sich durch sein Verhalten gegen Phenylhydrazin als ein β-Diketon, da es wie diese Verbindungen, mit Phenylhydrazin ein als 1-Phenyl-5-Methy-3-Pyridylpyrazol zu bezeichnendes Product bildet:

$$C_5H_4COCH_2CO.CH_3 + C_6H_5NH.NH_2 =$$

$$= 2H_2O + C_5H_4\underset{\underset{N}{\|}}{C}-CH = C-CH_3$$

$$N\text{———}N-C_6H_5.$$

Die Darstellung desselben wurde in folgender Weise durchgeführt. Die Lösung von 10 *g* in möglichst wenig verdünnter

Digitized by Google

Salzsäure wird mit der berechneten Menge einer Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat versetzt. Nach dem Eintragen von concentrirtem Natriumacetat entsteht sofort die Abscheidung öliger Tröpfchen, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach etwa 3 Viertelstunden vollendet ist. Das ausgeschiedene Product besitzt eine dunkelgelbe Farbe und kann seiner Unlöslichkeit in Wasser wegen von der Salzlösung leicht befreit werden. Das Öl löst sich in Äther leicht auf, beim Abdunsten scheidet sich aber nichts Krystallinisches ab. Bei höherer Temperatur ist es, ohne Zersetzung zu erleiden, flüchtig und desshalb konnte ich das Rohproduct durch Destillation (im Vacuum) reinigen. Bei der Temperatur von 215° C. (bei 15 *mm* Druck) destillirt es als gelbliches, dickflüssiges Öl, das selbst bei —20° C. nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Dasselbe bräunt sich beim längeren Stehen an der Luft, löst sich weder in Wasser, noch im Petroläther, leicht aber in Alkohol und Äther. Die Analyse ergab Werthe, welche mit den aus der Formel $C_{15}H_{13}N_3$ gerechneten nahezu übereinstimmen.

I. 0·2518 *g* Substanz gaben 0·7012 *g* Kohlensäure und 0·1180 *g* Wasser.
II. 0·2060 *g* Substanz gaben 32·75 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° C. und 744 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	75·95	—	76·59
H	5·20	—	5·53
N	—	17·52	17·87

Das (1)-Phenyl-(5)-Methyl-(3)-Pyridyl-Pyrazol liefert bei Behandlung mit Jodäthyl offenbar in Folge des Vorhandenseins des Pyridinkernes ein Additionsproduct, welches durch dreistündiges Erhitzen des Pyrazols mit überschüssigem Jodäthyl auf 100—110° C. im Einschmelzrohr dargestellt werden kann. Nach beendeter Einwirkung ist in den Röhren eine gelbe, blätterig krystallinische Masse abgeschieden, welche in einem dickflüssigen, braunen Öle eingebettet ist. Nach Verflüchtigung des unverbrauchten Jodids wird der Rückstand in siedendem Wasser gelöst. Die Lösung scheidet beim Abdunsten licht-

Digitized by Google

citronengelb gefärbte, blätterige Krystallaggreate ab, die bei 181—183° C. unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse, sowie die nach der Methode von J. Herzig[1] ausgeführte Äthylbestimmung ergaben Zahlen, welche mit der Formel

$$C_{15}H_{13}N_3 + JC_2H_5$$

völlig übereinstimmen.

I. 0·1681 *g* Substanz gaben 0·3252 *g* Kohlensäure und 0·0660 *g* Wasser.
II. 0·1908 *g* Substanz gaben 17·75 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 18° C. und 740 *mm* Druck.
III. 0·1684 *g* Substanz gaben 0·1001 *g* Jodsilber.
IV. 0·4836 *g* Substanz gaben 0·3200 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet
	I	II	III	IV	
C	52·76	—	—	—	52·17
H	4·36	—	—	—	4·60
N	—	10·45	—	—	10·74
J	—	—	32·13	—	32·48
C_2H_5	—	—	—	8·16	7·41

Durch Schütteln des Jodids mit frisch gefälltem Chlorsilber entsteht das Chloräthyladditionsproduct, welches sich aus der von Chlorsilber abfiltrirten Lösung beim Einengen im Vacuum in äusserst zerfliesslichen Nadeln ausscheidet. Die Lösung des Chlorhydrats in verdünnter Salzsäure gibt auf Zugabe von Platinchlorid einen feinkörnigen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Salzsäure in dunkelorangerothen Kryställchen erhalten wurde. Die Verbindung ist, wie die nachfolgende Analyse zeigt, nach der Formel

$$2(C_{15}H_{13}N_3 + ClC_2H_5)PtCl_4$$

zusammengesetzt.

I. 0·1112 *g* Substanz gaben 0·0231 *g* Platin.
II. 0·1304 *g* Substanz gaben 0·1209 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Pt	20·77	—	20·75
N	—	22·94	22·78

[1] Monatshefte für Chemie, XV.

Digitized by Google

Einwirkung von Hydroxylamin.

So wie das γ-Acetacetylchinolyl bei Einwirkung von Hydroxylamin ein von den β-Diketonen abweichendes Verhalten zeigt, ebenso auch das α-Acetacetylpyridyl, welches bei Behandlung mit Hydroxylamin unter verschiedenen Bedingungen bald ein Mono-, bald ein Dioxim zu bilden im Stande ist.

Monoxim. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Natronhydrat (berechnete Menge) auf die Lösung von α-Acetacetylpyridylchlorhydrat und überschüssigem Hydroxylamin.

Da selbst nach 24-stündigem Stehen eine Ausscheidung nicht erfolgte, habe ich die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, welcher das Oxim ziemlich leicht und vollständig aufnimmt. Der Äther hinterliess nach dem Abdunsten einen schwach gelblich gefärbten Syrup, der erst nach einigen Wochen beim Verweilen im Exsiccator zu einem Krystallmagma erstarrte. Das Oxim ist in Benzol löslich und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Petroläther nach einiger Zeit in farblosen Krystallen ab, die leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und heissem Wasser löslich sind. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Verbindung wurde zu 78° C. (uncorr.) gefunden. Auf höhere Temperatur erhitzt (150° C.) verändert sich die Substanz nicht. Die Analysen ergaben Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_9H_{10}N_2O_2$ gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

I. 0·1474 *g* Substanz gaben 0·3290 *g* Kohlensäure und 0·0764 *g* Wasser.
II. 0·1470 *g* Substanz gaben 20 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 16° C. und 756 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	60·87	—	60·67
H	5·76	—	5·62
N	—	15·77	15·73

Wird das Monoxim in der von Beckmann beschriebenen Weise[1] mit Essigsäure, die mit Chlorwasserstoff gesättigt

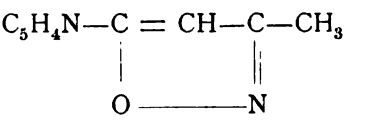
[1] Siehe Berl. Ber., 1894, Bd. I.

Digitized by Google

wurde, zusammengebracht, so findet bei längerer Einwirkung die Bildung eines neuen Productes statt, welches eine, wie die Untersuchung gezeigt hat, von den bisher erhaltenen Umlagerungsproducten verschiedene Zusammensetzung zeigt. Die Reaction vollendet sich nach einigen Tagen. Destillirt man dann den Überschuss der Essigsäure im Vacuum ab, so hinterbleibt ein Rückstand, der nach dem Abkühlen krystallinisch erstarrt. Derselbe wird im Wasser gelöst und mit Natriumbicarbonat versetzt und hierauf mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen desselben hinterbleibt ein in der Kälte erstarrendes Öl. Durch Umkrystallisiren der Ausscheidung aus siedendem Petroläther (eventuell unter Anwendung von Thierkohle) werden kleine, zu Drusen verwachsene Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 48° C. (uncorr.) liegt. Die Verbindung, welche mit Chlorwasserstoff ein sehr zerfliessliches Salz liefert, ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Petroläther, dagegen leicht in Alkohol, Äther, Benzol. Die Verbindung ist, wie die Analyse zeigt, nach der Gleichung

$$C_9H_9NO.NOH—H_2O = C_9H_8N_2O$$

entstanden und es kann die Bildung dieses Körpers durch Wasserabspaltung erfolgen, ohne dass eine Umlagerung in dem Beckmann'schen Sinne eingetreten ist. Die Zusammensetzung der Verbindung kann wohl durch das Schema



ausgedrückt werden und wäre demnach als ein Isoxazolderivat zu betrachten.

Aus Mangel an Material konnte ich nicht feststellen, welche der beiden CO-Gruppen im Monoxim substituirt wurde.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2426 *g* Substanz gaben 0·6020 *g* Kohlensäure und 0·1058 *g* Wasser.

II. 0·1684 *g* Substanz gaben 26·25 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° C. und 745·5 *mm* Druck.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	67·68	—	67·5
H	4·85	—	5·0
N	—	17·64	17·5

Das Oxim hat die Fähigkeit, mit Phenylhydrazin zu reagiren und gibt ein dickflüssiges Hydrazon, auf dessen nähere Untersuchung ich vorläufig nicht eingegangen bin.

Dioxim. Das Dioxim entsteht durch Behandlung des Monoxims mit einem Überschuss von Hydroxylamin bei Gegenwart von freier Salzsäure. Behufs Darstellung habe ich die Lösung des Monoxims, ohne erst die Natriumsalze zu entfernen, mit Salzsäure schwach angesäuert und hierauf mit einem Überschuss von salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Nach circa 8 Tagen war die Lösung schwach gefärbt und es begann endlich bei weiterem Stehen die Abscheidung kleiner, schwach röthlichgefärbter, glänzender Kryställchen. Als nach 14 Tagen eine Vermehrung dieser Abscheidung nicht mehr zu beobachten war, wurde abfiltrirt und die Ausscheidung aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Auskühlen dieser Lösung bildet sich ein grobkrystallinisches, zart rosenroth gefärbtes Product, welches leicht durch Alkohol, schwer durch siedenden Äther in Lösung gebracht werden kann. Benzol und Petroläther nehmen die Verbindung nicht auf. Unter dem Mikroskope betrachtet, erscheinen die Krystalle als schmale, vierseitige Prismen.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 146° und 147° C. (uncorr.). Wenige Grade über diese Temperatur erhitzt (auf 150°C.) tritt unter Gasentwicklung Zersetzung der Substanz ein. Die Analysen geben Werthe, aus welchen sich die Formel

$$C_5H_4NCNOHCH_2.CNOH.CH_3$$

ableiten lässt.

I. 0·2246 *g* Substanz gaben 0·4618 *g* Kohlensäure und 0·1149 *g* Wasser.

II. 0·2004 *g* Substanz gaben 38·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17° C. und 741 *mm* Druck.

III. 0·1512 *g* Substanz gaben 29·3 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° C. und 741 *mm* Druck.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	56·07	—	—	55·96
H	5·69	—	—	5·69
N	—	21·72	21·80	21·76

Bei dem Versuch, das Dioxim mit chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure umzulagern, habe ich ein auffallendes Resultat erzielt, welches ich in Kürze mittheilen will. Bei längerem Stehen der Lösung des Dioxims mit HCl-haltiger Essigsäure bildet sich ein Körper, dessen Darstellung ich in derselben Weise, wie es bei dem Umwandlungsproducte des Monoxims beschrieben wurde, vorgenommen. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestilliren der Ätherauszüge erhalten wurde, liefert beim Umkrystallisiren aus kaltem Petroläther, in welchem sich die Substanz ungemein leicht löst, kleine, glänzende, prismenartige Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 37°5 C. liegt. Die Analyse dieses Körpers liefert Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_9H_3N_2O$ berechneten übereinstimmen.

I. 0·2328 *g* Substanz gaben 0·5756 *g* Kohlensäure und 0·0988 *g* Wasser
II. 0·1508 *g* Substanz gaben 23·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° C. und 755 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	67·43	—	67·5
H	4·72	—	5·0
N	—	17·78	17·5

Das zugehörige salzsaure Salz krystallisirt leicht aus der mässig concentrirten wässerigen Lösung in Form von büschelförmig gruppirten Nadeln.

Demnach liefern die beiden Oxime (Mono- und Dioxim) bei Behandlung mit HCl-haltiger Essigsäure isomere Producte, welche in ihrem Verhalten wesentliche Verschiedenheit zeigen.

Nicht nur, dass eine Schmelzpunktdifferenz von 11°5 C. zwischen diesen beiden Verbindungen besteht, so sind auch

Digitized by Google

die Löslichkeiten sehr different. Das Umlagerungsproduct des Monoxims ist in Petroläther schwer löslich, während das des Dioxims in Petroläther äusserst leicht löslich ist. Ebenso sind die zugehörigen salzsauren Salze sowohl in ihrem Aussehen, als auch in ihrer Löslichkeit in Wasser verschieden. Beide zeigen sich aber gegen Salzsäure sehr beständig. Der Unterschied dieser isoxazolartig constituirten, isomeren Umwandlungsproducte könnte durch die folgenden Schemata

$$\begin{array}{l} C_5H_4N-\underset{\substack{\| \\ N}}{C}-CH=C-CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\;\; \text{———} O \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_5H_4N-\underset{\substack{| \\ O}}{C}=CH-\underset{\substack{\| \\ N}}{C}-CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\;\; \text{———} \end{array}$$

zum Ausdruck gebracht werden.

Einwirkung von Ammoniak.

Gleich dem γ-Acetacetylchinolyl vermag das α-Acetacetylpyridyl leicht Ammoniak zu addiren und ein Aminoacetacetylpyridyl zu liefern. Leitet man in die alkoholische Lösung des Diketons Ammoniak ein, so fällt ein fein krystallinischer Niederschlag aus, der sich als eine Ammoniumverbindung

$$C_5H_4N-CO.CH(NH_4)-CO-CH_3$$

erweist. Dieselbe ist aber äusserst unbeständig. Beim Trennen dieses Niederschlages von der Flüssigkeit verflüchtigt sich das Ammoniak und es hinterbleibt unverändertes α-Acetacetylpyridyl. Als ich eine Lösung des Diketons in alkoholischem Ammoniak (bei —20° C. gesättigt) im Einschmelzrohr während drei Stunden auf 110—120° erhitzt hatte, zeigte sich in der Röhre keine krystallinische Ausscheidung; erst nach circa 24 Stunden begann die Abscheidung von kleinen, achtseitigen Pyramiden, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol monokline, tafelförmige Krystalle lieferten, die nicht selten eine beträchtliche Grösse erreichten. Herr Dr. Heberdey war so freundlich, auch diese Verbindung einer Untersuchung zu unterziehen und theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a:b:c = 0{\cdot}7004:1:0{\cdot}9785.$

$\eta = 71°54.$

Digitized by Google

Formen: (100), (010), (110), (210), (011), ($\bar{1}11$), (001).
Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

001 : 100	71°	54′
001 : 011	33	44
001 : 111	37	56
001 : 110	76	54
100 : 111	48	30
010 : 111	64	27
110 : 011	55	29
110 : 010	47	07′.

Die Aminoverbindung ist in Alkohol und siedendem Wasser leicht, in Äther schwer, in Benzol und Ligroin aber völlig unlöslich. Sie schmilzt bei der Temperatur von 149° bis 150° C. unter theilweiser Zersetzung. Die Verbindung reagirt sowohl mit Phenylhydrazin, als auch mit Hydroxylamin, was durch das Vorhandensein einer CO-Gruppe erklärlich ist.

Mit Rücksicht auf dieses Verhalten und in Hinblick auf die Analyse lässt sich annehmen, dass die Verbindung nach der Formel

$$C_3H_4NCOCH = C—CH_3$$
$$NH_2$$

constituirt ist.

I. 0·2308 *g* Substanz gaben 0·5624 *g* Kohlensäure und 0·1264 *g* Wasser.
II. 0·1430 *g* Substanz gaben 21·2 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 13° C. und 750 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	66·46	—	66·66
H	6·09	—	6·17
N	—	17·28	17·28

Die beschriebene Aminoverbindung ist ziemlich zersetzlich und liefert keine salzartigen Verbindungen. Wird die Lösung derselben in verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten gelassen, so scheiden sich aus der

Digitized by Google

Flüssigkeit Salmiakkrystalle aus, während in der Lösung die chlorwasserstoffsaure Verbindung des α-Acetacetylpyridyls hinterbleibt.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande.

Durch nascirenden Wasserstoff kann das α-Acetacetylpyridyl verschiedene Producte liefern, und zwar war die Bildung eines im Pyridinring hydrirten zweiatomigen Alkohols zu erwarten gewesen. Ferner liegt die Möglichkeit vor, dass beide oder nur eine der CO-Gruppen in die (CHOH)-Gruppe übergeführt wird. Die verschiedenen Reductionsmittel, die ich in Anwendung gebracht habe, verhalten sich sehr different. Bei Anwendung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Diketons in der von Ladenburg beschriebenen Weise[1] entstehen leicht verharzende, äusserst luftempfindliche Producte, die allen Reinigungsversuchen widerstehen. Ebensowenig führt die Einwirkung von Natriumamalgam oder die Einwirkung von Zinn und Salzsäure zu brauchbaren Producten. Ähnliches gilt auch von Aluminiumamalgam. Zink und verdünnte Essigsäure hingegen verwandeln das α-Acetacetylpyridyl im Sinne der Gleichung

$$C_5H_4N—CO—CH_2—CO—CH_3 + H_2 =$$
$$= C_5H_4N—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CO—CH_3$$

in einen Ketoalkohol. Am zweckmässigsten mit Rücksicht auf die Ausbeute erweist sich das folgende Verfahren: Je 5 *g* des Diketons wurden in 50 *g* Eisessig gelöst, mit 250 *cm*³ Wasser verdünnt; hierauf werden allmälig 10 *g* Zinkstaub in die Lösung eingetragen. Anfangs nimmt man die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor; späterhin wird durch mässiges Erwärmen am Wasserbade die Reaction zu Ende geführt. Sowie alles Zink aufgelöst ist, wird die Flüssigkeit etwa auf $1^1/_2$ *l* verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das vom Schwefelzink ablaufende, fast farblose Filtrat wird nun im Vacuum abdestillirt.

[1] Ann. der Chemie, 247.

Digitized by Google

Der braungefärbte Destillationsrückstand beginnt nach dem Abkühlen zu krystallisiren. Diese krystallinische Masse wurde direct mit siedendem Petroläther (dem etwa 20% Benzol zugesetzt worden war) extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bildeten sich farblose Nadeln, die nach dem Reinigen einen Schmelzpunkt von 74° C. zeigten. Wasser, Alkohol, Äther, Essigsäureester nehmen diese Verbindung leicht auf; schwer ist dieselbe in Petroläther löslich. Aus den Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz konnte die Formel $C_9H_{11}NO_2$ abgeleitet werden.

I. 0·2480 *g* Substanz gaben 0·5960 *g* Kohlensäure und 0·1460 *g* Wasser.
II. 0·2526 *g* Substanz gaben 0·6072 *g* Kohlensäure und 0·1495 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	65·54	65·56	65·45
H	6·54	6·57	6·67

Zur Bestätigung der gegebenen Formel habe ich das Chloroplatinat dargestellt, da die salzsaure Verbindung ihrer Zerfliesslichkeit halber sich für die Analyse weniger gut eignet.

Chloroplatinat. Dasselbe bildet schön orangerothe Krystalle, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Verbindung scheidet sich daher nur aus einer sehr concentrirten, mit Platinchlorid versetzten Lösung des Chlorhydrats des Ketoalkohols bei längerem Stehen im Exsiccator ab. Das durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure erhaltene wasserfreie Platindoppelsalz ergab bei der Analyse Zahlen, welche für die Formel $2(C_9H_{11}NO_2+HCl)+PtCl_4$ beweisend sind.

I. 0·1928 *g* Substanz gaben 0·0506 *g* Platin.
II. 0·2314 *g* Substanz gaben 0·2690 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Pt	26·24	—	26·25
Cl	—	28·76	28·82

Digitized by Google

Für die Constitution dieses Reductionsproductes erscheinen folgende Thatsachen beweisend:

1. Das Verhalten desselben gegen Hydroxylamin;

2. der Umstand, dass bei der Oxydation Pikolinsäure neben Essigsäure gebildet wird, und

3. dass durch Alkalien eine Rückbildung von Pikolinsäure nicht erfolgt.

1. Einwirkung von Hydroxylamin. Vermischt man die wässerige Lösung des Ketoalkohols mit Hydroxylamin und fügt hierauf so lange Natriumcarbonatlösung hinzu, als noch Kohlensäureentwicklung zu beobachten ist, so scheidet sich nach circa 24 Stunden eine reichliche Menge eines kleinkrystallinischen Niederschlages ab. Sowie eine Vermehrung dieser Ausscheidung nicht mehr eintrat, wurde das Ganze mit Äther, der die neue Verbindung ausserordentlich leicht löst, ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten einen schwach gelblichgefärbten Syrup, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Diese Ausscheidung in Benzol aufgenommen, bildet beim allmäligen Concentriren der Lösung kleine Prismen, welche in Alkohol und Äther leicht, schwieriger in Wasser, kaum aber in Petroläther löslich sind. Die reine Verbindung schmilzt bei 120° C. und ergab einen Stickstoffgehalt, der mit jenem welcher sich aus der Formel $C_9H_{12}N_2O_2$ berechnet, vollständig übereinstimmt.

0·1949 *g* Substanz gaben 27 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° C. und 758·6 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
N	15·53	15·55

Durch die Bildung dieses Oxims ist das Vorhandensein einer CO-Gruppe in diesem Ketoalkohol unwiderleglich festgestellt. Dieses Resultat findet auch Bestätigung durch die Bildung eines Phenylhydrazons, welches bei Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht.

2. Einwirkung von Kaliumpermanganat. Wird in die auf 70° C. erwärmte wässerige Lösung des Ketoalkohols, Kaliumpermanganat in der durch die Gleichung

Digitized by Google

$$3C_9H_9NO_2+8KMnO_4 = \underbrace{3C_6H_4KNO_2}_{\text{pikolinsaures Kali}}+3C_2H_3KO_2+K_2CO_3+$$
$$+2CO_2+8MnO_2+3H_2O$$

ausgedrückten Mengen allmälig eingetragen, so findet anfänglich sofort Entfärbung und Ausscheidung von Mangansuperoxyd statt. Gegen das Ende der Reaction muss ziemlich lange erhitzt werden, bis das Permanganat entfärbt wird. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde genau mit Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Salzrückstand gab beim Extrahiren mit Alkohol aus denselben pikolinsaures Kali ab, aus welchem durch Kupferacetat das prächtig lazurblau krystallisirende, pikolinsaure Kupfer abgeschieden wurde.

In dem umkrystallisirten Kupfersalz habe ich zum Überfluss noch eine Kupferbestimmung vorgenommen. Dieselbe ergab folgendes, die Identität beweisendes Resultat:

0·2198 *g* Substanz gaben 0·0561 *g* Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_4NO_2)_2Cu$
Cu	20·35	20·52

3. Verhalten gegen Alkalien. Wie ich eingangs mitgetheilt habe, zerlegt sich das α-Acetacetylpyridyl bei längerer Einwirkung von concentrirten Alkalien in Pikolinsäure und Aceton. Behandelt man in gleicher Weise den in Rede stehenden Ketoalkohol, so findet weder Abspaltung von Aceton, noch Bildung von Pikolinsäure statt. Die Verbindung wird vielmehr bei dieser Behandlung in eine harzige, braungelbe Masse verwandelt, die weder in Wasser, noch in Alkalien löslich ist und aus welcher charakterisirbare Producte nicht abgeschieden werden konnten. Die so leicht nachweisbare Pikolinsäure hat sich bestimmt nicht gebildet. Durch dieses Verhalten scheint mir sichergestellt, dass die in α-Stellung befindliche mit dem Pyridinring direct verbundene CO-Gruppe bei der Bildung des Ketoalkohols in die CHOH-Gruppe verwandelt wurde, denn im

Digitized by Google

gegentheiligen Falle müsste bei der Einwirkung von Alkalien unbedingt Pikolinsäure gebildet werden.

Zum Schlusse komme ich einer angenehmen Pflicht nach, indem ich an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Weidel für seine, mir während meiner Arbeiten am obgenannten Institute stets zu Theil gewordene allseitige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank ausdrücke.

Ebenso danke ich Herrn Dr. P. Heberdey für die liebenswürdige Übernahme der krystallographischen Untersuchungen.

Digitized by Google

Studien über Quercetin und seine Derivate

XII. Abhandlung

von

Dr. **J. Herzig.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Luteolin.

In dem Momente, wo vom Chrysin und Fisetin aus die Constitution der dem Quercetin verwandten Pflanzenfarbstoffe aufgeklärt war, konnte man für die nächste Zeit die Klarstellung der Structurverhältnisse einer Reihe von gelben Pflanzenfarbstoffen erwarten. Einigen der einschlägigen Verbindungen sind schon Formeln mit C_{15} zuerkannt worden, wie z. B. dem Luteolin, bei anderen war es zweifelhaft, ob ihnen Formeln mit C_{13} oder mit C_{15} zukommen, wie z. B. beim Morin. Es ist daher begreiflich, dass ich mich sehr bald dem Studium des Luteolins zugewendet habe. Die Arbeit konnte nur langsam vor sich gehen, weil es jetzt sehr schwer ist einen reinen Wau-Extract zu erhalten, und weil weiterhin der Gehalt des Extractes an Luteolin ein sehr geringer ist, so dass man mehrere Kilogramm Extract verarbeiten muss, um einige Gramm Luteolin zu erhalten.

Unterdessen ist in der Methodik der Untersuchung dieser Körper ein Fortschritt zu verzeichnen, indem A. G. Perkin[1] die Verbindungen dieser Farbstoffe mit den Halogenwasserstoffsäuren und der Schwefelsäure zur Bestimmung der Moleculargrösse der Verbindungen verwendet hat. Dies geschah mit gutem Erfolg beim Quercetin, Fisetin, Rhamnetin und Rhamnazin.

---

[1] Transact. of the chemic. Soc., 1895, 649.

Digitized by Google

Perkin[1] hat dann auch weiterhin diese Methode beim Luteolin angewendet, wobei er Resultate erhielt, die mit der Formel $C_{15}H_{10}O_6$ in Einklang gebracht werden können. Ausserdem hat er, den von mir bei den anderen Farbstoffen eingeschlagenen Weg verfolgend, das Luteolin weiter untersucht und stellte es als wahrscheinlich hin, dass es sich vom Fisetin nur durch die Stellung der Hydroxylgruppe in dem Pheno-γ-Pyronring unterscheide.

In einer kurzen Notiz in den Berl. Ber. konnte ich[2] die Angaben von Perkin in Bezug auf das Acetylluteolin bestätigen. Nur im Schmelzpunkt war eine kleine Differenz, indem ich denselben bei 223—226° fand, während Perkin 213—215° angibt. Seither habe ich wiederholt den Schmelzpunkt dieses Derivates bestimmt und ihn immer zwischen 221—225° gefunden. Ich lasse nun die von mir bei der Analyse des Acetylluteolins erhaltenen Zahlen hier folgen.

I. 0·2482 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5504 *g* Kohlensäure und 0·0908 *g* Wasser.

II. 0·2220 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4910 *g* Kohlensäure und 0·0825 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_4$
	I	II	
C	60·47	60·32	60·52
H	4·06	4·12	3·96

Entgegen der alten Angabe von Rochleder, wollte Perkin gefunden haben, dass bei der Zersetzung mit Alkalien kein Phloroglucin entsteht. Ich konnte hingegen mittheilen, dass die Reactionsproducte beim Zersetzen mit Alkalien nach dem Entfernen der Protocatechusäure die Phloroglucinreaction liefern.

Des Weiteren machte ich darauf aufmerksam, dass das als gelbe Verbindung beschriebene Tetramethylderivat nach unseren Erfahrungen nicht gelb gefärbt sein dürfte, dass hin-

[1] Transact. of the chemic. Soc., 1896, März-Heft.

[2] Berl. Ber., XXIX., 1013.

Digitized by Google

gegen, wenn dasselbe trotz jeder Reinigung gelb bleiben sollte, man es wahrscheinlich mit einem Trimethylderivat zu thun haben wird, welches ein weisses Trimethylmonoacetylderivat liefern müsste.

Wie ich nun aus dem Berichte der Chemiker-Zeitung[1] über die Sitzung der Chemic. Society in London vom 7. Mai ersehe, hat Herr A. G. Perkin neuerdings über Luteolin berichtet, und meine Beobachtungen und Voraussetzungen vollkommen bestätigt gefunden. Das Äthylluteolin ist zwar gelb, aber es entspricht in seiner Zusammensetzung einem Triäthylderivat, und liefert demgemäss ein weisses Triäthylmonoacetylluteolin. Das Triäthylluteolin zersetzt sich in Diäthylprotocatechusäure und einem Körper, der die Phloroglucinreaction gibt.

Unterdessen ist das Studium des Äthylluteolins auch bei mir so weit gediehen, dass ich bis auf die Zersetzung mit Kali alle Angaben von Perkin bestätigen kann. Letztere konnte ich wegen Mangels an Material bis jetzt noch nicht studiren.

Was nun die Darstellung des Äthylluteolins betrifft, so bin ich dabei genau so vorgegangen, wie bei sämmtlichen bisher studirten Körpern dieser Gruppe. Mit Rücksicht auf die geringe Menge, die mir zur Verfügung stand, habe ich die Reinigung des Äthylluteolins durch das Acetyläthylderivat vorgenommen, weil letzteres eine grössere Kystallisationsfähigkeit zeigte und in Alkohol schwer löslich war. Das rohe Äthylluteolin wurde also zuerst in das Acetylderivat umgewandelt, dieses gereinigt und aus dem reinen Acetyläthylproduct durch Verseifung das Äthylderivat dargestellt.

Triäthylmonoacetylluteolin.

Dieses auf gewöhnliche Weise aus dem rohen in Alkali unlöslichen Äthylderivat dargestellte Product ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen irrisirenden Blättchen aus, deren Schmelzpunkt constant bei 183—185° liegt. Die Substanz zeigt im Zustande grösster Reinheit eine starke blaue Fluorescenz, wobei die Lösung im durchfallenden Licht farblos ist.

---

[1] Chemiker-Zeitung, 1896, 429.

Digitized by Google

I. 0·2300 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5650 *g* Kohlensäure und 0·1189 *g* Wasser.

II. 0·1983 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·3264 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_6O_6(C_2H_5)_3(C_2H_3O)$
	I	II	
C	66·99	—	66·99
H	5·74	—	5·82
C_2H_5O ...	—	31·60	32·76

Die Verseifung nach der Restmethode von Liebermann[1] ergab folgendes Resultat:

I. 1·0302 *g* bei 100° getrocknetes Acetyläthylluteolin gaben 0·9223 *g* bei 100° getrocknetes Äthylluteolin.

II. 0·9711 *g* bei 100° getrocknetes Acetyläthylluteolin gaben 0·8731 *g* bei 100° getrocknetes Äthylluteolin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
$C_{15}H_7O_6(C_2H_5)_3$ (Äthylluteolin) ..	89·52	89·90	89·80

Aus diesen Bestimmungen berechnet sich die Molekulargrösse des Acetyläthylluteolins zu 408, während die Formel $C_{15}H_6O_6(C_2H_5)_3(C_2H_3O)$ 412 verlangt. Diese Methode ist durch meine Resultate bei den Quercetinderivaten genügend erprobt und ihre Anwendung beim Luteolin war schon deshalb nicht unnöthig, weil gerade hier die Bestimmung der Molekulargrösse von Perkin mit einigen Schwierigkeiten zu kämpfen hat, insofern als nämlich die Verbindungen des Luteolins mit den Halogenwasserstoffsäuren Krystallwasser enthalten sollen, welches anderweitig nicht nachgewiesen werden konnte.

Triäthylluteolin.

Das durch Verseifung des Acetyläthylderivates erhaltene Äthylproduct wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Die ausgeschiedenen Krystalle bilden compacte gelbliche Nadeln vom

[1] Berl. Ber. XVII, 1680 und Monatshefte für Chemie, IX, S. 537.

Digitized by Google

Schmelzpunkt 140—143° (Perkin 131—132°). Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat.

I. 0·2047 *g* Substanz gaben 0·5088 *g* Kohlensäure und 0·1163 *g* Wasser.
II. 0·2730 *g* Substanz gaben 0·6813 *g* Kohlensäure und 0·1512 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_7O_6(C_2H_5)_3$
	I	II	
C	67·78	68·06	68·10
H	6·31	6·15	5·96

Nachdem nun die Formel mit $C_{15}H_{10}O_6$ sichergestellt zu sein scheint, die vollkommene Analogie mit den Flavonderivaten vorhanden ist und die Zersetzung mit Alkalien Protocatechusäure und Phloroglucin liefert, hätte ja das Aufstellen einer Constitutionsformel keine Schwierigkeit und damit könnte ich das Studium des Luteolins abschliessen. Ich muss mir aber noch vorbehalten, auf den Gegenstand zurückzukommen, weil das oben beschriebene Triäthylmonoacetylluteolin nicht die einzige Verbindung war, die ich beim Äthyliren und nachherigem Acetyliren des Luteolins erhalten habe. Ob nun dieses Nebenproduct vom Luteolin derivirt oder nicht und ob dementsprechend in dem reinen Wau-Extract neben einem Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ (Luteolin) noch ein zweiter gelber Farbstoff vorkommt oder nicht, müssen weitere Versuche entscheiden, die ich vorläufig nicht ausführen konnte.

Inwieweit meine Beobachtungen auch in dieser Richtung mit denen von Perkin übereinstimmen, konnte ich aus dem Berichte der Chemiker-Zeitung nicht ersehen, da von einem Nebenproduct beim Äthyliren dort nichts erwähnt ist.

Fisetinsulfosäure.

Durch Verseifen des Diäthyleuxanthons, einerseits mit alkoholischem Kali, andererseits mit Schwefelsäure, habe ich seinerzeit[1] die beiden isomeren Monoätyleuxanthone erhalten können. Der eine Monoäther war gelb und in Kali unlöslich, während der andere in Alkalien sich ganz leicht löste und

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 187.

Digitized by Google

vollkommen weiss erhalten werden konnte. Die Dialkyleuxanthone sind weiss und vollkommen alkylirt und es sind daher denselben in der Quercetinreihe nur die Tetraalkylfisetine vollkommen an die Seite zu stellen. Die Verseifung mit Alkali liess sich beim Tetraäthylfisetin nicht ausführen, weil sich dabei, wie ich gezeigt habe,[1] das Tetraalkylfisetin in Dialkylfisetol und Dialkylprotocatechusäure zersetzt. Ich habe daher die Verseifung mittelst concentrirter Schwefelsäure versucht, welche eine vollkommene Zersetzung und die Bildung von Fisetinsulfosäure als Resultat ergab.

Diese Substanz wird am besten erhalten, wenn man das mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzte Alkylfisetin 3—4 Stunden am Wasserbad erhitzt und dann mit Eisessig versetzt. Es scheidet sich dann ein gelber Körper aus, der abgesaugt wird und durch Auflösen in Alkohol und Fällen mittelst Eisessig gereinigt werden kann. Man bekommt so eine in schönen gelben Nadeln krystallisirende Substanz, welche in Wasser und Alkohol sich leicht auflöst, während sie in Äther unlöslich ist. Ein Schmelzen konnte bis 300° nicht beobachtet werden. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Reaction, welche mit einer Sodalösung dieselben Nuancen liefert wie bei der Farbenreaction des Brenzcatechins oder der Protocatechusäure.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat.

I. 0·2442 *g* Substanz gaben 0·4413 *g* Kohlensäure und 0·0606 *g* Wasser.
II. 0·2372 *g* Substanz gaben 0·4282 *g* Kohlensäure und 0·0560 *g* Wasser.
III. 0·3069 *g* Substanz gaben 0·1928 *g* Schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_9O_6(HSO_3)$
	I	II	III	
C.....	49·28	49·23	—	49·20
H.....	2·75	2·62	—	2·73
S.....	—	—	8·63	8·74

Die Äthoxylbestimmung ergab ein negatives Resultat.

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 203.

Digitized by Google

Es ist selbstverständlich, dass ich dieselbe Substanz auch aus dem Fisetin selbst dargestellt habe. Die Reinigung musste immer durch Ausfällen mit Eisessig geschehen, weil die Substanz, sowohl mit Blei- als auch mit Baryumsalzen Niederschläge liefert.

Morin und Maclurin.

Ich habe seinerzeit schon darauf aufmerksam gemacht,[1] dass die Constitution des Morins aufgeklärt sein wird, wenn man die Wahl zwischen beiden in Betracht kommenden Formeln $C_{15}H_{10}O_7$ und $C_{13}H_{10}O_6$ getroffen haben wird. Hierauf abzielende Versuche habe ich mir vorbehalten, allein dieselben lieferten bis vor einiger Zeit kein genügend sicheres Resultat, weil die von mir dargestellten Derivate entweder gar nicht, oder nur schlecht krystallisiren.

Seitdem hat Perkin[2] die schon von mir als wahrscheinlichere Formel bezeichnete mit $C_{15}H_{10}O_7$ durch Darstellung und Analyse der Verbindungen mit den Halogenwasserstoffsäuren wesentlich gestützt.

Perkin hat übrigens neuerdings[3] die Alkylacetylderivate des Morins zu studiren begonnen. Das Studium dieser Verbindungen, speciell beim Morin, habe ich mir im Laufe der letzten zwei Jahre wiederholt[4] vorbehalten und ausserdem ist dieser Weg ja wesentlich ein Theil der von mir beim Studium der Flavonderivate angewandten Methodik.

Diese Bemerkungen sollen trotzdem nur den Zweck haben, mir das Recht zu wahren, meine Versuche weiter fortzusetzen und mich gelegentlich über die Constitution des Morins endgiltig zu äussern.

Von allen bisher genügend untersuchten ähnlichen Pflanzenfarbstoffen wäre also eigentlich nur das Maclurin mit den Flavonderivaten nicht in Relation zu setzen. Dagegen spricht vorläufig einzig und allein die von Ciamician und Silber[5]

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1894, 581.

[2] Transact. of the chem. Soc., 1895, 649.

[3] Chemiker-Zeitung, 1896, 429.

[4] Monatshefte für Chemie, 1894, 581 und Berl. Ber., 1896, 1014.

[5] Berl. Ber. XXVII, 1627.

Digitized by Google

ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung in Eisessiglösung, welche einen mit dem aus der Formel $C_{13}H_{10}O_6$ gerechneten sehr gut übereinstimmenden Werth ergab. (Ber. 262; Gef. 267.)

Maclurin zeigt aber, wie Ciamician und Silber nachgewiesen haben, die sehr interessante und merkwürdige Eigenschaft, sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Wasseraustritt zu condensiren und dabei einen Körper zu liefern, der zwei Kohlenstoffatome mehr enthält, so dass wir also wieder zu einem Körper mit C_{15} gelangen würden. In der That müsste der aus dem Maclurin entstehende Körper nach Ciamician und Silber die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ besitzen und wäre daher isomer mit dem Fisetin und Luteolin.

Das genaue und ausführliche Studium dieser Condensation und des dabei entstehenden Körpers haben die Herren Autoren mir gütigst überlassen, wofür ich ihnen hiemit meinen Dank abstatte.

Ich will mich vorläufig in keine theoretischen Discussionen einlassen und will nur an die Herren Fachgenossen das Ersuchen richten, mir dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

Digitized by Google

Über zwei isomere Nitrosophloroglucindiäthyläther

von

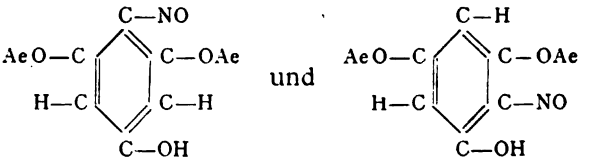
D. Moldauer.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Gelegentlich von Studien über die Nitrosoverbindungen des Phloroglucins, mit welchen ich beschäftigt war, habe ich auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Phloroglucindiäthyläther untersucht und dabei Beobachtungen gemacht, die ich mit Rücksicht auf die jüngst von Kehrmann[1] erschienene Mittheilung schon jetzt veröffentlichen will, obzwar ich mir wohlbewusst bin, dass meine Versuche zu einem abschliessenden Resultate einstweilen noch nicht geführt haben, da meine persönlichen Verhältnisse eine Fortsetzung dieser Arbeit in nächster Zeit unmöglich machen.

Es bilden sich nämlich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Diäthyläther des Phloroglucins — wie ich gleich vorausschicken will — zwei isomere Nitrosoproducte.

Durch den Eintritt eines Nitrosorestes in den Phloroglucindiäthyläther war die Bildung von zwei Verbindungen vorauszusehen, deren Constitution durch die Formeln:



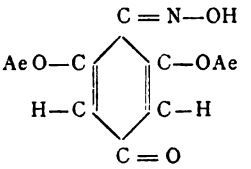
I. II.

veranschaulicht werden kann.

[1] Berl. Ber. 29, 1415.

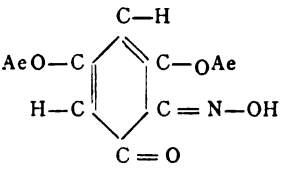
Digitized by Google

Nach den Untersuchungen von Goldschmidt[1] können nun derartige Nitrosoproducte als Monoxime von nachfolgender Constitution aufgefasst werden:



III.

und



IV.

Die beiden Nitrosophloroglucindiäthyläther sind structurverschieden, da eine Überführung derselben in einander nicht zu erzielen ist. Meine Producte zeigen demnach ein völlig anderes Verhalten als die beiden von Henrich[2] beschriebenen desmotropen Modificationen des Mononitrosoorcins und die von Kehrmann und Herz[3] erhaltenen Oxime des Oxynaphtochinonimids, die sich nach Belieben in einander verwandeln lassen. Endlich überträgt sich die Verschiedenheit meiner beiden Nitroso- (Oxim-) Verbindungen auch auf die Derivate derselben, so zwar, dass hier eine Stereoisomerie bestimmt ausgeschlossen zu sein scheint.

Ich will nun gleich mit der Beschreibung meiner Versuchsresultate beginnen.

Der Diäthyläther des Phloroglucins, den ich zu meiner Untersuchung verwendet habe, wurde im Grossen und Ganzen nach dem Verfahren von Will und Albrecht[4] dargestellt, nur habe ich statt reinen Phloroglucins das käufliche, mit Diresorcin verunreinigte Product der Einwirkung alkoholischer Salzsäure ausgesetzt. Nach beendeter Reaction wurde der Überschuss des Alkohols und der Salzsäure abdestillirt und der Rückstand mit grösseren Quantitäten von Wasser so lange gewaschen, bis alle Salzsäure vollständig entfernt ist. Die bräunlich gefärbte Masse wird hierauf im Dampfstrom destillirt. Der Phloroglucindiäthyläther verflüchtigt sich hiebei und scheidet sich aus dem

[1] Berl. Ber. 17; 213, 801, 2066; 18: 564 2224.
[2] Berl. Ber. 29, 989.
[3] Berl. Ber. 29, 1415.
[4] Berl. Ber. 17, 2106.

Digitized by Google

durch Öltröpfchen getrübten Destillat sehr bald in schönen, vollkommen weissen Krystallnadeln aus, während das nicht flüchtige Phloroglucid und das Diresorcin in der Retorte zurückbleiben. Dieser so gewonnene Äther ist vollkommen rein. Er zeigt den von Will und Albrecht angegebenen Schmelzpunkt von 75°. Weiters ist bei der Behandlung desselben mit concentrirter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid auch nicht die geringste Spur einer Diresorcinreaction zu beobachten. 200 *g* käufliches krystallwasserhältiges Phloroglucin lieferten nach diesem Verfahren 140 *g* reinen getrockneten Äther. Diese günstigen Ergebnisse dürften wohl zu einem zweckmässigen, ökonomischen Reinigungsverfahren des Phloroglucins ausgearbeitet werden können.

Einwirkung von Kaliumnitrit auf Phloroglucindiäthyläther.

Beim Vermischen einer concentrirten Lösung des Phloroglucindiäthyläthers in Kalilauge mit einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrit (1 Mol.: 2 Mol.) tritt eine Farbenveränderung nicht ein; wird diese auf etwa 0° abgekühlte Lösung allmälig mit Eisessig versetzt, bis die Flüssigkeit eine deutlich saure Reaction zeigt, so findet die Ausscheidung eines ziegelrothen krystallinischen Niederschlages statt. So wie saure Reaction eingetreten ist, tritt auch Gasentwicklung ein, welche durch Zersetzung des überschüssigen Nitrits bedingt ist. Nun wird das Reactionsproduct 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann durch Absaugen von der schwach gelblichroth gefärbten Lauge getrennt. Die Ausscheidung, welche in Wasser nahezu unlöslich ist, wird mit Eiswasser so lange gewaschen, bis alle anorganischen Salze entfernt sind, und hierauf erst bei gewöhnlicher, dann bei einer 50—60° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Die Ausbeute an diesem Rohproduct ist ausserordentlich günstig, und ich erhielt bei den verschiedenen Darstellungen über 95% der theoretisch berechneten Menge.

Das völlig trockene, zu einem feinen Pulver verriebene Reactionsproduct wird mit absolutem Äther extrahirt; dieser nimmt eine Substanz *(A)* auf, welche die Lösung intensiv gelbbraun färbt. Ungelöst bleibt ein Product *(B)*, welches nach

Digitized by Google

wiederholtem Waschen mit Äther ein Aggregat von feinen lichtgelben Krystallnadeln bildet.

Untersuchung von *A*.

Die ätherische Lösung der Substanz *(A)* hinterlässt nach dem Abdunsten prächtig glänzende, kleine, dunkelroth gefärbte Blättchen, die in einer bräunlichen dicklichen Mutterlauge eingebettet sind. Letztere wird durch Absaugen entfernt und liefert beim längeren Stehen noch kleine Quantitäten der krystallisirten Verbindung. Dieses so erhaltene Product kann zur weiteren Reinigung aus Äther oder auch aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Letzteres Lösungsmittel nimmt die Substanz nur bei anhaltendem Kochen auf und scheidet sie beim Abkühlen sofort wieder aus. Ich will dieses Product einstweilen als α-Diäthoxychinonoxim bezeichnen, da ich nicht einwandfrei zu entscheiden vermag, ob dasselbe nach der früher angegebenen Formel III oder IV constituirt, wenn es auch in hohem Grade wahrscheinlich ist, dass ihm die Formel III zugesprochen werden muss.

Das α-Diäthoxychinonoxim bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren prächtig glänzende, kleine Krystallblättchen, die intensiv roth gefärbt sind, den Schmelzpunkt 117° (uncorr.) zeigen und in höherer Temperatur theilweise unzersetzt sublimiren. Die Substanz gibt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Man erhält von diesem Oxim aus dem Rohproduct 66 bis 70%. Die Verbindung ist in den meisten Solventien, wie Alkohol, Eisessig, Essigäther, Ligroin löslich; von verdünnten Alkalien wird sie mit dunkelbraungelber Farbe in Lösung gebracht, aus welcher sie durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird. Ebenso krystallisirt sie aus einer Lösung in Eisessig unverändert wieder aus; sie ist demnach gegen Säure und Alkali stabil.

Die Analyse dieser krystallwasserfreien, bei 100° getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche zur Formel $C_{10}H_{13}NO_4$ führen.

I. 0·1913 *g* Substanz gaben 0·3986 *g* CO_2 und 0·1048 *g* H_2O.
II. 0·2378 *g* Substanz gaben 14·7 *cm*³ N bei 24° C. und 746·4 *mm*.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	56·82	—	56·87
H	6·08	—	6·16
N	—	6·77	6·63

Da die Äthoxylbestimmung nach der Zeisel'schen Methode sehr schwankende Werthe ergab, habe ich dieselbe nach dem von Herzig und Meyer[1] angegebenen Verfahren im Doppelkölbchen vorgenommen. Die Resultate zeigen, dass in der Verbindung zwei OC_2H_5-Gruppen vorhanden sind.

0·1995 *g* Substanz gaben 0·4455 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet
OC_2H_5 42·70	42·65

Die gegebene Formel konnte durch die Analysen des Kalium- und des Silbersalzes verificirt werden.

Kalisalz. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des α-Diäthoxychinonoxims mit einer alkoholischen Kalilösung (1 Mol.: 1 Mol.) färbt sich dieselbe intensiv braungelb und scheidet beim Abdunsten schöne, grasgrün gefärbte, kleine Nadeln der Kaliverbindung ab. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt das Salz eine hellere Farbe. Dasselbe ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von absolutem Äther das Salz aus.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Productes ergab einen Kaligehalt, welcher mit jenem aus der Formel $C_{10}H_{12}NO_4K$ gerechneten in guter Übereinstimmung steht.

0·4966 *g* Substanz gaben 0·1743 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Berechnet
K 15·73	15·66

Silbersalz. Die wässerige Lösung des Kalisalzes scheidet auf Zusatz von Silbernitrat rothbraune Flocken aus, die unter dem

[1] Monatshefte für Chemie, 15, 613.

Digitized by Google

Mikroskop betrachtet aus feinen Krystallnadeln bestehen. Dieses nahezu unlösliche Salz gab nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator einen Silbergehalt, der zur Formel $C_{10}H_{12}NO_4Ag$ führte.

0·2749 *g* Substanz gaben 0·0944 *g* Ag.

In 100 Theilen:

		Berechnet
Ag	34·34	33·89

Untersuchung von *B.*

Das mit *(B)* bezeichnete gelbe Product, welches ich β-Diäthoxychinonoxim benennen will, wurde zur weiteren Reinigung wiederholt aus Alkohol, in welchem es sehr leicht und schliesslich aus siedendem Wasser, in dem es nur schwierig löslich ist, umkrystallisirt. Aus beiden Lösungsmitteln wird die Substanz in Form kleiner, glanzloser, wolliger Nadeln erhalten, die bei 192 bis 195° C. unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist zum Unterschied von dem rothem Oxim in Äther unlöslich, sie wird von Alkalien mit gelblichbrauner Farbe gelöst. Auf Zusatz einer Säure fällt die Verbindung unzersetzt wieder aus. Auch durch Kochen einer Eisessiglösung während längerer Zeit findet eine Umlagerung nicht statt.

Auch dieses Oxim gibt die Liebermann'sche Reaction.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zur Formel $C_{10}H_{13}NO_4$.

I. 0·2401 *g* gaben 0·5010 *g* CO_2 und 0·1310 *g* H_2O.
II. 0·2372 *g* Substanz gaben 13·8 *cm*³ bei 748·3 *mm* und 17°.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	56·91	—	56·87
H	6·06	—	6·16
N	—	6·63	6·63

Die Äthoxylbestimmung erweist das Vorhandensein zweier abspaltbarer Äthoxylgruppen.

Digitized by Google

0·2231 *g* Substanz gaben 0·4880 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

		Berechnet
OC_2H_5	41·83	42·65

Das β-Diäthoxychinonoxim liefert krystallisirte Salze. Ich habe das Kali- und das Silbersalz dargestellt.

Kalisalz. Die Darstellung desselben wurde in der bei *A* beschriebenen Weise ausgeführt. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol stellt es kleine, intensiv blauviolett gefärbte Kryställchen dar, die Krystallwasser enthalten. Letzteres kann erst durch anhaltendes Trocknen bei 120° vollständig entfernt werden. Das Salz ist auch in Wasser ausserordentlich leicht löslich.

Die Kalibestimmung ergab einen mit der Formel $C_{10}H_{12}NO_4K$ übereinstimmenden Werth.

0·3299 *g* Substanz gaben 0·1162 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:

		Berechnet
K	15·78	15·67

Die lufttrockene Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser, wie die bei 120° ausgeführte Trockenbestimmung zeigt.

0·7946 *g* Substanz verloren bei 120° C. 0·0572 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

		Berechnet
H_2O	7·19	6·74

Silbersalz. Die wässerige Lösung des Kalisalzes liefert beim Versetzen mit Silbernitrat einen grünen mykrokrystallinischen Niederschlag, der lichtbeständig und nahezu unlöslich ist. Die Silberbestimmung des durch anhaltendes Waschen gereinigten und zur Gewichtsconstanz gebrachten Salzes ergab:

0·2066 *g* Substanz gaben 0·0698 *g* Ag.

In 100 Theilen:

		Berechnet
Ag	33·78	33·89

Digitized by Google

Die beschriebenen Oxime zeigen ein sehr differentes Verhalten gegen Jodäthyl, indem das α-Diäthoxychinonoxim dabei nur in geringer Menge (circa 20%) einen roth gefärbten Triäthyläther bildet, als Hauptproduct aber eine farblose basische Verbindung liefert, während das β-Diäthoxychinonoxim in ziemlich glatter Weise in einen gelb gefärbten Triäthyläther verwandelt wird.

Einwirkung von Jodäthyl auf das α-Diäthoxychinonoxim.

Bei anhaltender Behandlung des völlig getrockneten Kalisalzes mit einem Überschusse von Jodäthyl in absolut alkoholischer Lösung findet schon bei Wasserbadtemperatur eine Einwirkung statt. Unter Ausscheidung von Jodkalium geht die Substanz mit braungelber Farbe in Lösung. Nach etwa einstündigem Kochen ist die Reaction zu Ende geführt, und zeigt eine herausgenommene, in Wasser gelöste Probe völlig neutrale Reaction. Nun wird der Überschuss des Jodäthyls abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, um das Jodkalium zu entfernen. Die Ausscheidung, welche durch Wasserzugabe sich gebildet hat, wird in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung schüttelt man hierauf mit sehr verdünnter Kalilauge wiederholt aus, um etwa unverändertes Oxim und harzige Massen, die sich als Nebenproduct gebildet haben, zu entfernen. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren eine dunkelrothe krystallinische Masse, die in Wasser und verdünnten Alkalien nahezu unlöslich ist, leicht aber von Alkohol aufgenommen wird. Dieses Product besteht aus zwei Substanzen, deren Trennung ziemlich mühevoll und verlustbringend ist. Die alkoholische Lösung scheidet auf allmäligen Zusatz von Wasser ein schwerer lösliches Product (α) ab, während ein leichter lösliches in der Flüssigkeit zurückbleibt und erst auf Zusatz grösserer Wassermengen ausfällt. Selbstverständlich kann durch eine einmalige Behandlung eine durchgreifende Trennung nicht erzielt werden, und ist es nothwendig, dieses fractionirte Fällen öfter zu wiederholen. Schliesslich erhält man Fractionen, die in überwiegenden Quantitäten den farblosen Körper (α) enthalten, und solche, welche vorwiegend aus dem Product β bestehen.

Digitized by Google

Untersuchung von β.

Das Product β lässt sich aus den betreffenden Fractionen durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol und später aus Ligroin von den letzten Spuren von (α) befreien und wird endlich in Form kleiner, prismatischer, stark glänzender, intensiv roth gefärbter Krystalle erhalten, die den Schmelzpunkt 106° C. (uncorr.) zeigen und welche von dem α-Diäthoxychinonoxim durch die Unlöslichkeit in verdünnter Kalilauge unterschieden sind. Das Product, welches ich als α-Diäthoxychinonoximäther bezeichnen will, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche mit der Formel

$$C_6H_2NO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

übereinstimmen.

I. 0·2750 *g* Substanz gaben 0 6007 *g* CO_2 und 0·1742 *g* H_2O.
II. 0·2123 *g* Substanz gaben 11·6 *cm*³ N bei 23° C. und 741·1 *mm*.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	59·57	—	60·25
H	7·03	—	7·11
N	—	5·99	5·85

Die verschiedenen Äthoxybestimmungen ergaben weder auf die Formel des Triäthyläthers, noch auch unter einander stimmende Werthe. Dies scheint übrigens eine Eigenschaft vieler Phloroglucinderivate zu sein, wie aus der Abhandlung über Quercetin von Herzig[1] zu ersehen ist.

Doch lassen die erhaltenen Zahlen keinen Zweifel darüber, dass hier ein Triäthyläther von der früher angegebenen Formel vorliegt.

I. 0·1700 *g* Substanz gaben 0·4461 *g* AgJ.
II. 0·2147 *g* Substanz gaben 0·5522 *g* AgJ.

[1] J. d. Ch. G., 543.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
OC_2H_5	50·17	49·18	56·48

Der α-Diäthoxychinonoximäther wird beim längeren Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Alkalien gelöst. Aus der Lösung scheiden sich nach dem Abdampfen amorphe, dunkel gefärbte Zersetzungsproducte ab.

Untersuchung von α.

Aus dem mit α bezeichneten Antheil lässt sich durch Destillation mit Wasserdämpfen eine prächtig krystallisirte, farblose Substanz erhalten. Die Verflüchtigung erfolgt ziemlich langsam, und man erhält grosse Mengen milchig getrübter Destillate, die bei längerem Stehen zumeist noch schwach röthliche Krystallnadeln abscheiden. Dieselben werden zu ihrer Reinigung wiederholt aus Ligroin unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten einer solchen Lösung bilden sich zuweilen vollständig farblose, glasglänzende Krystalltafeln von beträchtlicher Grösse.

Herr Hofrath v. Lang hatte die grosse Güte, diese Krystalle einer Untersuchung zu unterziehen. Er theilt mir Folgendes mit:

»Die Krystalle sind Prismen von drei Flächen 010, 110, $1\bar{1}0$; die Enden der Prismen werden durch eine Fläche 101 geschlossen. Da die Krystalle ins triklinische System gehören, so genügen die beobachteten Flächen nicht zur vollständigen Bestimmung des Axensystems. Zwischen den gut spiegelnden Flächen wurden folgende Winkel beobachtet:

$010 : 110 = 63°52'$
$010 : \bar{1}10 = 64\ \ 4$
$010 : 101 = 83\ 16$
$1\bar{1}0 : 101 = 54\ 20$
$110 : 101 = 47\ \ 6$ $\quad 46°46'$ gerechnet.«

Für die durchgeführten Krystallmessungen sei es mir an dieser Stelle vergönnt, Herrn Hofrath v. Lang meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Die Verbindung ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht aber in den gewöhnlichen Solventien, wie Äther, Benzol, Ligroin. Durch Alkalien wird die Substanz, die ich als Äthyl-Pyriphloron-Diäthyläther bezeichnen will, weder gelöst, noch in merklicher Weise verändert. Der Schmelzpunkt liegt bei 60°. Besonders hervorgehoben zu werden verdient der Umstand, dass dieses Product die Liebermann'sche Reaction nicht zeigt.

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten Zahlen, aus welchen die Formel $C_{12}H_{15}NO_3$ gerechnet werden konnte.

I. 0·2526 *g* Substanz gaben 0·5983 *g* CO_2 und 0·1562 *g* H_2O.
II. 0·2286 *g* Substanz gaben 0·5426 *g* CO_2 und 0·1400 *g* H_2O.
III. 0·2472 *g* Substanz gaben 14 cm^3 N bei 22° und 745·2 *mm*.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet
C	64·60	64·74	—	65·15
H	6·87	6·80	—	6·78
N	—	—	6·27	6·33

Eine Moleculargewichtsbestimmung, die ich durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung vorgenommen habe, ergab einen Werth, welcher für die Richtigkeit der gegebenen Formel zu sprechen scheint. Als Lösungsmittel wurde Phenol in Anwendung gebracht.

Gramm Phenol	Gramm Substanz	Gramm Substanz auf 100 *g* Lösungsmittel	Beobachtete Depression	Moleculargewicht	
				gefunden	berechnet
17·8899	0·2466	1·36	0·5125	197·1	221

Die Bildung der Substanz aus dem α-Diäthoxychinonoxim geht unter Abspaltung von Wasser und Eintritt von Äthyl im Sinne der Gleichung

$$C_{10}H_{12}KNO_4 + JC_2H_5 = JK + H_2O + C_{12}H_{15}NO_3$$

vor sich.

Digitized by Google

Die Verbindung scheint direct aus dem Oxim und nicht durch Umlagerung aus dem α-Diäthoxychinonoximäther zu erfolgen, da es mir nicht gelungen ist, denselben durch Einwirkung von Kali, Kali und Jodäthyl, oder Jodäthyl allein in den Äthylpyriphlorondiäthyläther umzuwandeln.

Für die Beurtheilung der Constitution des Äthylpyriphlorondiäthyläthers wichtig ist der Umstand, dass derselbe zwei durch Jodwassertoff (nach dem Verfahren von Zeisel) abspaltbare Äthylgruppen enthält, welche demnach in der Verbindung als OC_2H_5-Reste vorhanden sind. Nach der Methode von Herzig und Meyer konnten ebenfalls nur zwei Äthyle abgetrennt werden; und damit ist der Beweis erbracht, dass in der Verbindung kein Äthyl mit dem Stickstoff in Verbindung steht.

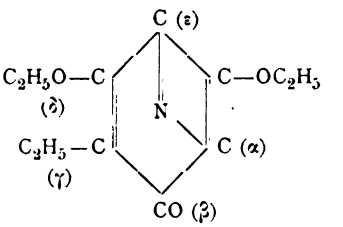
Die Resultate der Äthoxylbestimmung sind folgende:

I. 0·2076 *g* Substanz gaben 0·4293 *g* AgJ.
II. 0·1978 *g* Substanz gaben 0·4118 *g* AgJ.
III. 0·2068 *g* Substanz gaben 0·4273 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet
OC_2H_5.....	39·54	39·80	39·51	40·72

Mit Rücksicht auf dieses Ergebniss könnte — ich spreche dies nur vermuthungsweise aus — die Constitution des Äthylpyriphlorondiäthyläthers unter Zugrundelegung der Eingangs gegebenen Formel III für das Diäthoxychinonoxim durch das Schema:

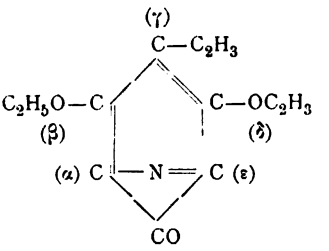


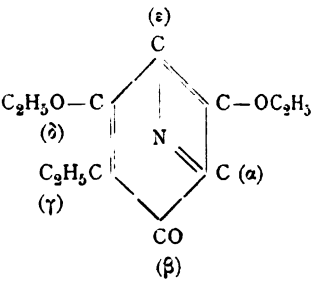
ausgedrückt werden, und würde es als ε, Δ^{α}-Äthoxymethin-δ-Äthoxy-γ-Äthyl-β-Pyridon zu betrachten sein.

Würde aber dem Oxim die Formel IV zugesprochen werden müssen, dann würde die Constitution des Äthylpyri-

Digitized by Google

phlorondiäthyläthers durch nachfolgende Schemata veranschaulicht werden können:





und es wäre im ersten Falle als

α, ε-Carbonyl-βδ-Diäthoxy-γ-Äthylpyridin,

im zweiten Falle als

α Δ$^{\varepsilon}$-Äthoxymethyn-δ-Äthoxy-γ-Äthyl-β-Pyridon

aufzufassen.

Eine Entscheidung hierüber könnte nur durch das Studium der Reductions- und Oxydationsproducte erfolgen.

Nach den gegebenen Formeln müsste der Äthylpyriphlorondiäthyläther basische Eigenschaften besitzen. Dies ist auch wirklich der Fall; denn derselbe liefert nicht nur eine schon krystallisirte Verbindung mit Salzsäure, sondern auch eine Platindoppelverbindung, die ich im Nachfolgenden beschreiben will.

Chlorhydrat. Die Substanz löst sich in einer grösseren Menge concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf. Lässt man die Lösung im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure abdunsten, so bilden sich caffeïnartig aussehende, lange, seidenglänzende Nadeln, die die Flüssigkeit breiig erstarren machen. Nach dem Absaugen der Säure wurde die Verbindung auf einer Thonplatte getrocknet. Es erfordert eine ziemliche Zeit, um die anhaftende freie Säure zu entfernen.

Die Verbindung zeigt den Schmelzpunkt von 72—78°. Dabei entweicht aber unter Aufschäumen Chlorwasserstoff. Wasser zersetzt die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig in ihre Componenten. Auch beim langen Stehen im Vacuum findet Abgabe von Salzsäure statt. Die Lösung der

Digitized by Google

Base in Salzsäure färbt sich bei längerer Berührung mit Luft kirschroth.

Die Chlorbestimmung, die ich in einer über Kalk und Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachten Probe vorgenommen habe, ergab einen Chlorgehalt, der mit jenem aus Formel $C_{12}H_{15}NO_3+HCl$ berechneten in annähernder Übereinstimmung steht.

0·3177 *g* Substanz gaben 0·1665 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

		Berechnet
Cl	13·00	13·78

Chloroplatinat. Bei Zugabe einer Lösung von Platinchlorid in Salzsäure zu einer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure scheidet sich sofort eine hellgelb gefärbte, krystallinische Masse aus, die ich nach dem Absaugen aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt habe. Von diesem Lösungsmittel wird die Doppelverbindung in der Kochhitze aufgenommen und scheidet sich beim Abkühlen wieder in feinen, zu Krystallflocken vereinigten Nadeln ab. Dieselben wurden abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und hierauf im Vacuum getrocknet. Das Chloroplatinat wird durch Wasser vollständig zersetzt. Die Platin- und Chlorbestimmung ergaben Zahlen, die zur Formel $2(C_{12}H_{15}NO_3.HCl)+PtCl_4$ führten.

I. 0·2392 *g* Substanz gaben 0·0554 *g* Pt.
II. 0·1952 *g* Substanz gaben 0·1920 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
Pt	23·16	—	22·81
Cl	—	24·41	25·02

Einwirkung von Jodäthyl auf das β-Diäthoxychinonoxim.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl liefert dieses Oxim einen Triäthyläther von der Formel $C_{12}H_{17}NO_4$ in ziemlich glatter Weise.

Die Darstellung wurde wieder aus dem getrockneten Kalisalz bewerkstelligt, welches mit einem Überschuss von Jodäthyl

Digitized by Google

in absolut alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad während einer Stunde gekocht wurde. Der Rückstand, der nach dem Verjagen des überschüssigen Jodäthyls verbleibt, wird in Wasser vertheilt und mit Äther durchgeschüttelt. Die ätherische, mit Ätzkali gewaschene Lösung wird hierauf mit Thierkohle entfärbt. Nach dem Abdunsten dieser schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit gewinnt man den Triäthyläther in Form verfilzter, schwach gelblich gefärbter, seidenglänzender Nadeln, die nicht nur in Alkohol, sondern auch von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Wasser vermag nur in der Siedehitze sehr geringen Quantitäten der Substanz zu lösen. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Verbindung wurde bei 117—118° C. (uncorr.) liegend gefunden. In hoher Temperatur verflüchtigt sich die Substanz unverändert und bildet beim langsamen Sublimiren grosse, fast farblose Krystallspiesse.

Die Analysen gaben mit der Formel

$$C_6H_2NO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

übereinstimmende Werthe.

I. 0·2116 *g* Substanz gaben 0·4667 *g* CO_2 und 0·1312 *g* H_2O.
II. 0·2551 *g* Substanz gaben 14·2 *cm*³ N bei 749·3 *mm* und 22° C.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
C	60·15	—	60·25
H	6·89	—	7·11
N	—	6·20	5·85

Die Äthoxylbestimmung nach den Verfahren von Zeisel und Herzig gab übereinstimmende Werthe, welche jedoch nicht unerhebliche Abweichungen von den berechneten zeigen. Der Grund hiefür mag wohl in den früher erwähnten eigenthümlichen Verhältnissen der Phloroglucinderivate liegen.

I. 0·2010 *g* Substanz gaben 0·5600 *g* AgJ.
II. 0·1386 *g* Substanz gaben 0·3876 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet
OC_2H_5	53·27	53·48	56·48

Digitized by Google

Einwirkung von Zinnchlorür auf das α-Diäthoxychinonoxim.

Wird das in concentrirter Salzsäure vertheilte Oxim mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür versetzt, so tritt schon nach wenigen Augenblicken Entfärbung der dunkelroth gefärbten Flüssigkeit ein und es bildet sich ein schwer lösliches, gelbgrau gefärbtes Krystallpulver. So wie eine Vermehrung dieser Ausscheidung nicht mehr erfolgte, wurde dieselbe abgesaugt, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelzinn befreite Flüssigkeit gab beim Abdestilliren im Vacuum eine völlig weisse, krystallinische Salzmasse, die sehr luftempfindlich ist und welche nach dem Waschen mit concentrirter Salzsäure auf Thonplatten im Exsiccator getrocknet wurde. Die Analyse dieses Productes zeigt, dass nicht nur die NOH-Gruppe zu einer NH_2-Gruppe reducirt wurde, sondern dass auch Abspaltung eines Äthyls eingetreten ist. (Ich erhielt bei einer Verbrennung C 46·41; H 7·07; die Verbindung $C_8H_{11}NO_3+HCl$ würde für C 46·7, für H 5·9 verlangen.) Dieses Reductionsproduct liefert einen weiteren Beweis für die angegebene Constitutionsformel, zumal die Nitrosophenole, wie von Nietzki und Kehrmann[1] nachgewiesen wurde, bei der Einwirkung von Zinnchlorür Amidoproducte liefern.

Das Oxim reagirt auch mit Phenylhydrazin. Beim längeren Stehen der ätherischen Lösung beider Körper krystallisirt eine farblose Substanz aus, die schon bei ziemlich niederer Temperatur Zersetzung erleidet. Schon lange unter 152° (uncorr.), wo ein beginnendes Schmelzen zu beobachten ist, verändert sich das Aussehen der Substanz, indem sie sich bräunt. Auf eine nähere Untersuchung dieser Substanz, die sich nur in untergeordneten Mengen bildet, bin ich nicht näher eingegangen.

Mit Hydroxylamin reagirt das Oxim weder in neutraler, noch in saurer Lösung.

Die Unterschiede in den Eigenschaften der beiden als α und β bezeichneten Diäthoxychinonoxime sollen schliesslich noch durch die folgende Zusammenstellung besonders hervorgehoben werden.

---

[1] Berl. Ber., 20, 216.

Digitized by Google

	α-Diäthoxy-chinonoxim	β-Diäthoxy-chinonoxim
Farbe	intensivroth	hellgelb
Löslichkeit in Äther	löslich	unlöslich
Schmelzpunkt	117°	195°
Farbe des Kalisalzes	grün	violett
Farbe des Silbersalzes	braunroth	grün
Farbe des Oximäthers	roth	hellgelb
Schmelzpunkt des Oximäthers	106°	118°

Schliesslich sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, für die besondere Liebenswürdigkeit, mit der er mich bei der Ausführung meiner Arbeit mit Rath und That zu unterstützen die Güte hatte, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Über Indolinone

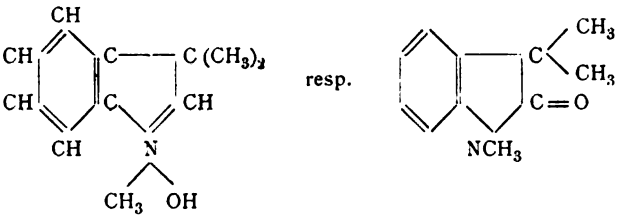
I. Abhandlung

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

In der Abhandlung »Eine Indoliumbase und ihr Indolinon«, für welche ich die Constitution [1]



nachgewiesen habe, sprach ich die Absicht aus, zu untersuchen ob sich auch niedere homologe Indoliumbasen auf gleichem Wege aus den entsprechenden Methylphenylhydrazonen gewinnen lassen. Versuche, die ich vorläufig mit Äthyliden- und Acetonmethylphenylhydrazin anstellte, führten jedoch zu keinem Resultate. Hingegen fand ich ein Verfahren, das direct die Oxydationsproducte dieser Basen, d. i. die Indolinone gewinnen lässt.

Nach der empirischen Zusammensetzung der Phenylhydrazide und ihrer von E. Fischer erkannten Constitution, schien es mir möglich, aus den Fettsäurederivaten des Methylphenylhydrazins durch Abspaltung von Ammoniak die Indolinone zu erhalten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, dieser Bd., S. 216 und 236.

Digitized by Google

Die Bülow'sche Farbenreaction[1] der symmetrischen Phenylhydrazide, welche der des Indolinons[2] ähnlich ist, schien mir auf eine vorübergehende Bildung der Indolinone hinzuweisen.

Ich führte dahin zielende Versuche zunächst mit dem Isobutyrylmethylphenylhydrazid aus.

Die der Bülow'schen Reaction vorausgehende Einwirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure, veranlasste nicht oder nur spurenweise die Abspaltung von Ammoniak und Bildung des Indolinons. Beim Verdünnen der Lösung fiel das gelöste Hydrazid unverändert aus. Ebenso verhielt sich alkoholische Schwefelsäure und concentrirte Salzsäure. In der Kälte liessen diese Säuren das Hydrazid intact, in der Wärme verursachten sie die Spaltung in die Componenten.

Verdünnte Säuren führten ebenfalls die Abspaltung von Ammoniak nicht herbei; in der Kälte liessen sie das Hydrazid unverändert; in der Wärme verursachten sie allmälig die Spaltung in Isobuttersäure und Methylphenylhydrazin.

Chlorzink, welches beim Schmelzen die Hydrazone so rasch in Indolderivate überführt, bewirkte bei successiver Steigerung der Temperatur auf selbst 200° keine Abspaltung von Ammoniak, sondern unter starker Verkohlung eine tiefer gehende Zersetzung.

Alkoholische Chlorzinklösung liess das Hydrazid auch beim Erwärmen intact.

Concentrirte Laugen wirkten auf das Hydrazid, wie E. Fischer[3] beim Acetylmethylphenylhydrazin constatirte, selbst bei längerem Kochen nicht ein. Auch nach vierstündigem Erwärmen mit alkoholischem Kali im Rohre auf 150° waren nur Spuren von Ammoniak nachweisbar und konnte fast alles Hydrazid wieder unverändert vorgefunden werden. Erst als ich das Hydrazid mit vorher ausgeglühtem Kalk gemengt in einer Retorte erhitzte, trat reichlich Ammoniak auf und destillirte ein Öl, das mit Äther und verdünnter Salzsäure geschüttelt,

[1] Ann. der Chemie, Bd. 236, S. 195.

[2] Monatshefte für Chemie, dieser Bd., S. 238.

[3] Ann. der Chemie, Bd. 239, S. 251.

Digitized by Google

beim Verdunsten der ätherischen Lösung zunächst flüssig zurückblieb, bei Berührung mit einem Kryställchen des von mir aus der erwähnten Indoliumbase dargestellten Indolinons aber sofort krystallinisch erstarrte. Eine andere Anordnung des Versuches liess mich erkennen, dass die Ammoniakabspaltung bei Anwendung von Kalk schon bei 180° beginnt, dass sie jedoch erst bei 230—260° rasch erfolgt. Jedoch auch bei dieser Temperatur bleibt noch ein Theil des Hydrazides unverändert, Die quantitative Bestimmung des aufgetretenen Ammoniaks betrug selbst nach zweistündigem Erwärmen der Mischung im Ölbade auf 230—260° nur circa vier Fünftel der nach der Gleichung

$$C_{11}H_{16}N_2O = C_{11}H_{13}NO + NH_3$$

berechneten Ammoniakmenge.

Die weitere Vervollkommnung des Versuches führte mich zu folgendem Verfahren:

5 *g* Isobutyrylmethylphenylhydrazid (vom Schmelzpunkte 105°) wurde mit der sechsfachen Menge Kalk innig verrieben, in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen, das mit einer Glasröhre als Luftkühler versehen war, in ein vorher auf 250° angeheiztes Ölbad eingeführt und darin unter öfterem Umschütteln der breiigen Masse vier Stunden hindurch auf 230 bis 260° erhitzt. Die schwach braun gefärbte Mischung wurde in einen grösseren Kolben gebracht, dort mit Salzsäure stark übersättigt, wobei stets schwacher Geruch nach Blausäure auftrat, und einige Zeit am Rückflusskühler zur Zerlegung des noch unverändert gebliebenen Hydrazides erwärmt. Das entstandene Indolinon wurde endlich mit Wasserdampf abdestillirt und dem Destillate durch Schütteln mit Äther entzogen. Die ätherische Lösung liess nach dem Durchschütteln mit Sodalösung und Trocknen mit entwässerter Pottasche das Indolinon als Öl zurück, das nach mehrtägigem Stehen im offenen Kolben zu Krystallen erstarrte. Die Menge des aus 5 *g* Hydrazid auf diese Weise gewonnenen krystallisirten Indolinons betrug 3 *g*.

Zur Reinigung wurde das Indolinon bei gewöhnlichem Druck destillirt und das wieder erstarrte Destillat aus leicht flüchtigem Petroleumäther durch Abkühlen der warm concentrirten Lösung mit Eis umkrystallisirt.

Digitized by Google

Die Substanz schmolz bei 47°, siedete unter gewöhnlichem Drucke (Thermometer ganz im Dampfe) bei 263—265°. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure wurde auf Zusatz von Kaliumbichromatkryställchen intensiv carminroth. Ihre wässerige Lösung gab mit Quecksilberchlorid nach längerem Stehen centimeterlange Krystallnadeln, die bei 123° schmolzen.

Die Analyse des aus Petroleumäther umkrystallisirten Indolinons ergab:

I. 0·2070 *g* gaben 0·5704 *g* Kohlendioxyd und 0·1350 *g* Wasser.
II. 0·2633 *g* gaben 18·4 *cm³* feuchten Stickstoff, gemessen bei 741·5 *mm* Druck und 19°.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO$
C.....	75·15	75·43
H	7·25	7·43
N	7·84	8·00

Das Golddoppelsalz schied sich beim Vermischen der Lösung des Indolinons in concentrirter Salzsäure mit dreiprocentiger Goldchloridlösung zunächst ölig aus, wurde aber nach Zugabe von concentrirter Salzsäure allmälig krystallinisch. Es stellte sechsseitige Blättchen dar, die bei 148° zu einer dunkelroth gefärbten Flüssigkeit schmolzen. Ihre Analyse bestätigte die Zusammensetzung nach der Formel

$$(C_{11}H_{13}NO)_2HClAuCl_3.$$

0·3166 *g* des im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·0903 *g* Gold.

In 100 Theilen:

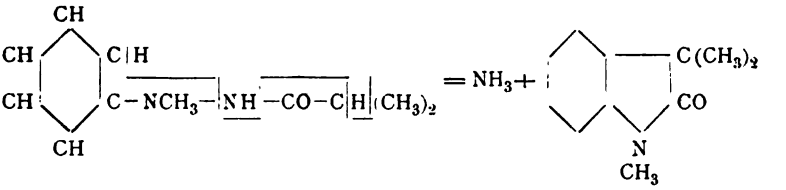
	Gefunden	Berechnet für obige Formel
Au.....	28·52	28·52

Die vollkommene Übereinstimmung der qualitativen Reactionen, sowie das Ergebniss der Analyse beweisen, dass sich beim Erhitzen des Isobutyrylmethylphenylhydrazides mit Kalk dasselbe Indolinon bildet, welches ich aus der Indoliumbase

Digitized by Google

durch Oxydation dargestellt und als *Pr*-1*n*-Methyl-3, 3, -Dimethyl-2-Indolinon bezeichnet habe.

Nachdem sich beim Isobutyrylmethylphenylhydrazide die Spaltung in Ammoniak und Indolinon als eine verhältnissmässig glatte Reaction herausgestellt hatte, die nur nach folgendem Schema vor sich gehen kann:



so untersuchte ich, ob diese Reaction auch bei anderen amidartigen Derivaten des Methylphenylhydrazins analog verlauft.

Versuche mit Acetmethylphenylhydrazid liessen erkennen, dass auch dieses Hydrazid beim Erwärmen mit Kalk Ammoniak abspaltet. Jedoch musste dabei bis zum Beginne der Reaction die Temperatur auf 300° gesteigert werden, und selbst dann war die Menge des abgespaltenen Ammoniaks nur etwa ein Viertel der theoretisch berechneten. Zugleich trat schon Verkohlung und Geruch nach Blausäure auf. Die mit Salzsäure übersättigte Reactionsmasse gab mit Wasserdämpfen destillirt ein Destillat, das beim Erkalten eine geringe Menge farbloser Krystallnadeln abschied, die nach ihrem Schmelzpunkte (84°) das hier zu erwartende Indolinon, nämlich Methyloxindol sein konnten. Die Ausbeute war aber so gering, dass ich nur bei grossem Aufwand an Material die für den Identitätsbeweis dieser Verbindung, über welche nur spärliche, und wenig charakteristische Angaben [1] vorliegen, erforderliche Menge hätte beschaffen können. Es scheint, dass das bei der Reaction entstandene Indolinon durch die Einwirkung von Kalk in das Salz der Methylamino-α-Toluylsäure übergeführt wird, welches infolge der hohen Temperatur weiter zersetzt wird. Versuche, bei denen ich statt Kalk entwässertes Kaliumcarbonat anwandte, scheinen zwar nicht bessere Ausbeute an

[1] Ann. der Chemie, Bd. 248, 120.

Digitized by Google

Indolinon, doch aber an der demselben entsprechenden Säure zu liefern. Ich hoffe demnächst darüber berichten zu können.

Mit besserem Erfolge verliefen die Versuche mit Propionylmethylphenylhydrazid.

Ich habe dieses Hydrazid nach Bülow[1] durch Erhitzen eines Gemisches von 10 *g* Propionsäure mit 15 *g* Methylphenylhydrazin bei allmäliger Steigerung der Temperatur auf 140° dargestellt. Das nach dem Erkalten auskrystallisirte Hydrazid habe ich durch Absaugen, Auswaschen mit Äther in Form von weissen Tafeln erhalten, die bei 86—87° schmolzen.

Mit Kalk vermengt und erwärmt spaltet dieses Hydrazid schon bei 230° so viel Ammoniak ab, dass nach einstündigem Erhitzen auf diese Temperatur die Menge des abgegebenen Ammoniaks vier Fünftel der theoretisch berechneten betrug.

5·492 *g* Propionylmethylphenylhydrazid gaben mit Kalk im Ölbad auf 230 bis 260°, zwei Stunden hindurch erwärmt, 0·4284 *g* Ammoniak ab. Nach der theoretischen Berechnung sollte obige Menge an Hydrazid 0·5244 *g* Ammoniak abspalten.

4·57 *g* Hydrazid gaben bei einstündigem Erwärmen mit Kalk auf 230 bis 260°, 0·3441 *g* Ammoniak ab, der Theorie nach sollte 0·4364 *g* Ammoniak auftreten.

Bei der Verarbeitung der Reactionsmasse erkannte ich, dass das gebildete Indolinon mit Wasserdämpfen sich nur sehr langsam verflüchtigt. Da andererseits durch Ausschütteln mit Äther kein reines Product erhalten werden konnte, so zog ich für die Darstellung des Indolinons folgendes Verfahren vor.

8 *g* Propionylmethylphenylhydrazid wurden mit 16 *g* Kalk vermengt und in einem Fractionirkolben mittels eines Ölbades auf 250—280° erwärmt. Nach dem Evacuiren des Kölbchens ging bei einem Drucke von 120 *mm* ein wenig gefärbtes Öl über, dessen Menge 5·7 *g* betrug. Dieses Destillat wurde nochmals mit 8 *g* Kalk im Vacuum destillirt. Dabei erhielt ich 5 *g* eines Öles, das zur Entfernung von noch unzerlegtem Hydrazide mit verdünnter Salzsäure und Äther geschüttelt wurde. Das Hydrazid wurde von der Salzsäure zurückgehalten, während im Äther das Indolinon gelöst blieb.

[1] Ann. der Chemie, Bd.

Digitized by Google

Die ätherische Lösung, welche mit Sodalösung geschüttelt und schliesslich mit entwässerter Pottasche getrocknet wurde, liess beim Abdestilliren des Äthers 4·1 *g* eines fast farblosen Öles zurück, das zur weiteren Reinigung unter vermindertem Drucke destillirt wurde. Es gieng unter einem Drucke von 93 *mm* bei der Temperatur von 196—198° über.

0·2271 *g* des Destillates gaben 0·6165 *g* Kohlendioxyd und 0·1396 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$
C.....	74·04	74·53
H	6·83	6·83

Nach dem Resultate dieser Elementaranalyse war das Product noch nicht vollkommen rein. Es gelang mir, die Substanz durch mehrstündiges Stehenlassen im Eis zur Krystallisation zu bringen. Die Krystalle habe ich durch Absaugen und Abwaschen mit kaltem Petroleumäther von dem noch flüssig gebliebenem Antheile getrennt und endlich zwischen Papier abgepresst, wobei ich allerdings bei der Sommertemperatur viel an Substanz verlor. Die Krystalle wurden durch Liegenlassen an der Luft und endlich im Vacuum über Paraffin vom anhaftenden Petroleumäther befreit.

I. 0·2493 *g* dieser Krystalle gaben 0·6788 *g* Kohlendioxyd und 0·1603 *g* Wasser.

II. 0·2772 *g* der geschmolzenen und in ein Glasröhrchen eingeschlossenen Substanz gaben 22·3 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 20° und 745 *mm* Druck.

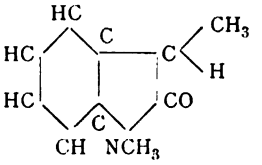
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$
	I	II	
C .....74·26	—		74·53
H ..... 7·14	—		6·83
N ..... —	9·02		8·69

Demnach hat sich thatsächlich bei der Destillation mit Kalk aus dem Propionylmethylphenylhydrazid unter Ammon-

Digitized by Google

abspaltung das entsprechende Indolinon gebildet. Diese neue Verbindung ist als *Pr*-1 *n*-Methyl-3-Methyl-2-Indolinon zu bezeichnen, da ihr nach der Bildung die folgende Constitution zukommt:



Die Krystalle stellen unter dem Mikroskope Körner mit sechsseitigem Umrisse dar, sie schmelzen schon bei 22·5° bis 23°. Die geschmolzene Substanz siedet unter gewöhnlichem Luftdruck (beim Versuche 742 *mm*) bei 273—277°. (Thermometer ganz im Dampf.) Dabei scheint jedoch ein geringer Theil der Substanz zersetzt zu werden, da sich schwacher Geruch nach Blausäure bemerkbar macht. Die reine Substanz hat einen schwachen angenehmen Blüthengeruch. Sie löst sich nur schwer in Wasser, sehr leicht aber in Alkohol und Äther. In concentrirten Säuren ist das Indolinon in der Kälte löslich, durch Wasser wird es aus diesen Lösungen ölig gefällt.

Eine zweite Modification dieser bei 22·5—23° schmelzenden Krystalle, welche nach den Beobachtungen bei dem homologen Indolinon[1] zu erwarten war, konnte ich bisher nicht erhalten. Es geht zwar die im Sommer bei Zimmertemperatur meist geschmolzene Substanz beim Stehen im offenen Gefässe in eine weisse krystallinische Masse von entschieden höherem Schmelzpunkte über, es ist jedoch diese Umwandlung bei Berührung der unveränderten Substanz nicht übertragbar und eine so langsame, dass ich das höher schmelzende Product, welches ich noch nie vollständig fest erhielt, für ein höher moleculares Oxydationsproduct halte.

Thatsächlich zeigt sich das Indolinon gegen oxydirende Agentien nicht mehr so beständig als das vom Isobutyrylhydrazide herrührende.

Abweichend von dem letzteren, reducirt es ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte; Fehling'sche Lösung

[1] Monatshefte für Chemie, dieser Bd., S. 234.

Digitized by Google

wird bei längerem Kochen ebenfalls reducirt. Auch bei der Darstellung des Quecksilberchlorid und Golddoppelsalzes verursachte die Oxydirbarkeit des Indolinons Schwierigkeiten.

Goldchloriddoppelsalz.

Die Lösung des Indolinons in Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·10 scheidet auf Zusatz von 3procentiger Goldchloridlösung ein Doppelsalz in Form dunkelrother, öliger Tropfen ab, das durch Zugabe von concentrirter Salzsäure (1·19 spec. Gew.) unter Verreiben mit dem Glasstab allmälig krystallinisch wird. Die von den Krystallen durch Absaugen und Nachwaschen mit Salzsäure von 1·1 spec. Gew. getrennte Lösung scheidet beim Stehen elementares Gold ab, auch die Krystalle nehmen beim Trocknen, das zuletzt über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum geschah, eine immer mehr und mehr dunkelbraune Färbung an. Das Indolinon wirkt also reducirend auf Goldchlorid. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes gab auch einen nur annähernd mit der Formel

$$(C_{10}H_{11}NO)_2HClAuCl_3$$

übereinstimmenden Goldgehalt.

0·2960 *g* Golddoppelsalz gaben 0·0835 *g* Gold.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für obige Formel
Au	28·21	29·60

Quecksilberchloridverbindung.

Bringt man eine in der Wärme gesättigte wässerige Lösung des Indolinons mit Quecksilberchloridlösung zusammen, so färbt sich die Mischung blassroth und scheidet nach längerem Stehen röthlich gefärbte Kryställchen einer Doppelverbindung ab. Reiner und mit besserer Ausbeute erhält man diese Doppelverbindung durch Vermischen einer mit wenig Weingeist versetzten und dadurch gesättigteren Lösung des Indolinons mit Quecksilberchlorid. Es scheiden sich dann sofort farblose Blättchen ab, die nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser,

Digitized by Google

worin sie schwer löslich sind, und nach dem Trocknen an der Luft bei 118° schmelzen. Die Chlorbestimmung des im Vacuum getrockneten Salzes wies auf die Zusammensetzung

$$C_{10}H_{11}NO+HgCl_2$$

hin.

0·2288 *g* der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz, welche dabei einen nur unbedeutenden Gewichtsverlust erlitt gaben 0·1486 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für obige Formel
Cl.....	16·07	16·20

Es ist demnach die Zusammensetzung dieses Salzes analog der bei 189° schmelzenden Quecksilberchloriddoppelverbindung des Methylpseudocarbostyrils, für welche P. Friedländer und Ferd. Müller[1] die Formel $C_{10}H_9NO+HgCl_2$ erwiesen.

Ähnlich dem aus dem Isobutyrylmethylphenylhydrazide dargestellten Indolinon gibt auch dieses nach der Lösung in concentrirter Schwefelsäure, mit einem Körnchen Kaliumbichromat verrieben, eine intensiv carminrothe Färbung, die bald braun, dann grün wird und endlich verblasst.

Bromproduct.

Suspendirt man das Indolinon durch Auflösung in verdünnter Schwefelsäure und fügt Bromwasser hinzu, so tritt bald eine Entfärbung des Bromwassers unter Abscheidung zunächst öliger Tropfen ein, die aber nach erneutem Zusatz von Bromwasser nach längerem Stehen krystallinisch werden. Ich liess endlich die Mischung mit einer etwas mehr als 6 Atomen Brom entsprechenden Menge Bromwasser zwei Tage hindurch unter öfterem Umschütteln im verschlossenen Gefässe stehen. Das Product wurde mit Wasser bis zum Ausbleiben der Reaction auf Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und endlich zweimal

[1] Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch., XX (1887), S. 2011.

Digitized by Google

aus Alkohol umkrystallisirt. So erhielt ich gelb gefärbte, zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Krystallnadeln, die bei 160° schmolzen. Sie sind in Wasser unlöslich.

Beim Kochen mit starker wässeriger Kalilauge geht dieses Bromproduct nicht in Lösung und wird ihm Brom nicht entzogen. Beim Kochen mit absolut alkoholischer Kalilauge aber bildet sich eine purpurroth gefärbte Lösung, in der nach dem Vertreiben des Alkohols beim Ansäuern auf Zusatz von Chlorwasser und Chloroform freies Brom nachgewiesen wurde.

Die Analyse der Krystalle wies auf ein Tribromproduct von der Formel $C_{10}H_8NBr_3O$ hin.

I. 0·2099 der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben 0·2315 *g* Kohlendioxyd und 0·0443 *g* Wasser.

II. 0·2419 *g* derselben Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3413 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_8NBr_3O$
	I	II	
C	30·08	—	30·21
H	2·34	—	2·01
Br	—	60·02	60·23

Während beide hier untersuchten Indolinone bezüglich der auffälligen Zusammensetzung des Goldchloriddoppelsalzes, der Schwerlöslichkeit der Quecksilberchloridverbindung und der Farbenreaction mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung vollkommene Übereinstimmung zeigen, so unterscheiden sie sich doch durch ihr Verhalten gegen schwache Oxydationsmitel. Es ist dieser Unterschied durch die verschiedene Constitution erklärlich, welche ja erkennen lässt, dass das *Pr*-1 *n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon schwachen Oxydationsmitteln keinen Angriffspunkt bietet, während das zuletzt beschriebene *Pr*-1 *n*-Methyl-3-Methyl-2-Indolinon an der mit 3 bezeichneten Stelle ein gegen OH austauschbares Wasserstoffatom enthält, das die Verbindung dem Oxindol und Methyloxindol näher stellt, von dem ja ersteres sich schon im feuchten Zustande an der Luft oxydirt.

Digitized by Google

Es stimmt diesbezüglich auch das Verhalten des *Pr*-1*n*-Methyl-3-Methyl-2-Indolinons bei der Bromirung überein, wobei sich abweichend von dem *Pr*-1*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon kein Di-, sondern ein Tribromderivat bildet, welches sicher zwei Bromatome im Benzolkern, das dritte, durch alkoholisches Kali auslösbare, an der mit 3 bezeichneten Stelle trägt. Eine Analogie zeigt sich diesbezüglich im Verhalten des von E. Fischer[1] untersuchten Dibrommethyloxindols, welches auch beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Brom abgibt.

Ich hoffe in kurzer Zeit berichten zu können, ob der Zerfall der Säurehydrazide des Methylphenylhydrazins in Ammon und Indolinone eine allgemeine Reaction ist und ob sich auch die Phenylhydrazide ähnlich verhalten.

Zum Schlusse obliegt mir noch die angenehme Pflicht, der »Gesellschaft zur Förderung Deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« für eine mir neuerlich zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten gewährte Subvention meinen ergebensten Dank auszusprechen.

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. XVII (1884), S. 564 und Colman, Annalen der Chemie, Bd. 248, S. 116.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure

von

Guido Goldschmiedt und **Alfred Kirpal.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Vor drei Jahren hat Schranzhofer[1] eine von dem Einen von uns veranlasste Untersuchung unter dem gleichen Titel veröffentlicht, in welcher er als Einwirkungsproducte von Jodmethyl auf Papaverinsäure ($C_{16}H_{19}NO_7$) bei Gegenwart von Methylalkohol, bei einer Temperatur von 100°, drei Substanzen beschrieb, welche in seiner Abhandlung mit *A*, *B* und *C* bezeichnet worden sind.

A, eine in schönen citronengelben Täfelchen krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 192—194°, welche bei der Analyse Zahlen lieferte, die auf die Formel $C_{17}H_{15}NO_7$ stimmten und welche sich als einbasische Säure erwies, wurde mit Rücksicht auf die Erfahrungen Roser's,[2] der bei gleicher Behandlung der Cinchomeronsäure Apophyllensäure erhalten hatte, als Methylbetaïn der Papaverinsäure oder α-Veratroylapophyllensäure bezeichnet.

B stellte schöne weisse, glänzende Nadeln dar, die bei 195—197° schmelzen und deren Zusammensetzung dieselbe ist wie jene der Substanz *A*. Über die Structur dieser Substanz war nichts Näheres ermittelt worden, doch wurde aus der Zusammensetzung eines durch Kochen der wässerigen

---

[1] Monatshefte 14, 521.

[2] Liebig's Ann. 234, 116.

Digitized by Google

Lösung des Körpers mit Chlorbaryum dargestellten Baryumsalzes der, wie im Nachstehenden nachgewiesen, irrthümliche Schluss gezogen, dass sie eine zweibasische Säure wäre.

C, dieser Körper schmilzt bei 122—124°; er ist unlöslich in Soda, also neutral, und wurde als Methylester des Papaverinsäuremethylbetaïns bezeichnet, denn seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{17}NO_7$.

Als Herzig und Meyer[1] ihre schöne und so werthvolle Methode der Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Alkyls publicirt hatten, übersandte der Eine von uns, um eine Controlle für die von Schranzhofer angenommene Constitution des Körpers *C* zu haben, Herrn Dr. Herzig eine Probe der Substanz mit der Bitte, dieselbe nach der neuen Methode zu untersuchen. Die beiden Herren hatten die grosse Freundlichkeit, diesem Wunsche nachzukommen und haben ihren Befund in ihrer darauf folgenden Publication[2] auch bereits mitgetheilt. Es geht daraus hervor, dass die Substanz durchaus nicht der Methylester des Methylbetaïns der Papaverinsäure ist, da in ihr vier Methyle an Sauerstoff, keines an Stickstoff gebunden ist.

Die Bestimmung von Herzig und Meyer ergab nämlich:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_5NO_4(OCH_3)_4$
$(O)—CH_3$	16·14	16·71

Es ergab sich daher die Nothwendigkeit, die in Rede stehenden Substanzen nochmals zu untersuchen, um deren Beziehung zur Papaverinsäure festzustellen. Wir wollen vorgreifend erwähnen, dass uns dies bezüglich der Substanzen *B* und *C* vollständig gelungen ist, während bei der gelben Substanz *A*, dem vermeintlichen Betaïn, sich so merkwürdige und schwierige Verhältnisse ergaben, dass wir über diese auch jetzt noch nicht in der Lage sind, ein vollkommen sicheres und

[1] Monatshefte, 15, 613.

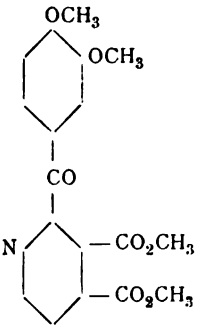
[2] Monatshefte, 16, 599.

Digitized by Google

abschliessendes Urtheil abzugeben. Die Untersuchung wird daher bezüglich letzterer Substanz noch fortgesetzt werden.

Die Darstellung der Substanzen und deren Trennung von einander wurde in derselben Weise durchgeführt, wie es seinerzeit Schranzhofer mitgetheilt hat, so dass wir hierüber nichts weiter zu sagen haben.

Die von Herzig und Meyer constatirte Thatsache, dass die bei 122—124° schmelzende Substanz vier Methoxylgruppen enthalte, aber kein Methyl am Stickstoff gebunden sei, legte die Vermuthung nahe, dass sie der neutrale Methylester der Papaverinsäure wäre, der isomer mit dem Methylester der Methylbetaïnpapaverinsäure ist und welchem nachstehende Formel zukommt:



Die Richtigkeit dieser Vermuthung konnte am besten dadurch geprüft werden, dass der neutrale Ester direct dargestellt wurde. Zu diesem Zwecke haben wir den von Goldschmiedt und Schranzhofer[1] durch mehrstündiges Kochen von Papaverinsäureanhydrid mit Methylalkohol dargestellten, bei 152° ohne Gasentwicklung schmelzenden Papaverinsäuremonomethylester (1·5 *g*) in Methylalkohol (10 *g*) gelöst, concentrirte Schwefelsäure (10 Tropfen) zugesetzt und die Lösung 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde ohne Rücksicht auf die krystallinische Ausscheidung mit Wasser verdünnt, Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, um die Schwefelsäure abzustumpfen und etwa noch vorhandenen sauren Ester in Lösung zu bringen,

[1] Monatshefte, 13, 697.

Digitized by Google

dann wurde filtrirt. Der gewaschene und getrocknete unlösliche Rückstand betrug 60% des angewandten Monomethylesters und hatte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 121—122°; der Körper glich in jeder Beziehung unserer besprochenen Substanz. Es ist somit kein Zweifel darüber, dass die von Schranzhofer als Methylester des Papaverinsäuremethylbetaïns bezeichnete Substanz der neutrale Methylester der Papaverinsäure ist. Damit steht wohl eine Angabe Schranzhofer's in Widerspruch, welche sagt, dass die Substanz mit Wasser gekocht, zweckmässig unter Zusatz von Salzsäure mit gelber Farbe in Lösung geht und dass die Lösung beim Abkühlen gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt des »Methylbetaïns« abscheidet. Diese Beobachtung beruht aber, wie wir uns überzeugt haben, auf einem Irrthum; wenn man nämlich so verfährt, wie Schranzhofer angibt, färbt sich die Lösung allerdings gelb, und beim Erkalten scheidet sich ein schwach gelblich gefärbter krystallinischer Niederschlag ab; dieser wurde jedoch nach Schmelzpunkt- und Methoxylbestimmung, sowie durch die Bildung des charakteristischen Kupfersalzes, als Papaverinsäure erkannt.

0·1504 *g* Substanz gaben 0·2157 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7NO_5(OCH_3)_2$
$(O)—CH_3$.....	9·15	9·06

Schranzhofer hat ferner bei der Verseifung mit Alkali eine schwach gelblich gefärbte Substanz erhalten, die bei 221—222° schmolz, die er aber wegen zu geringer Menge nicht analysiren konnte. Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch diese Substanz Papaverinsäure gewesen ist. Der Umstand, dass ein erheblich niedrigerer Schmelzpunkt beobachtet worden ist, erklärt sich dadurch, dass die Papaverinsäure geradeso wie die Phtalsäure, Hemipinsäure und andere sich beim Schmelzen zersetzende Substanzen eigentlich keinen Schmelzpunkt, sondern einen Zersetzungspunkt haben, der von äusseren Einflüssen, namentlich von der Schnelligkeit des Erhitzens, in

Digitized by Google

hohem Grade beeinflusst wird. Trotzdem wurde der Versuch wiederholt, wobei sich die Voraussetzung bestätigte; die bei der Verseifung erhaltene Säure ist ganz sicher Papaverinsäure.

Der Schmelzpunkt derselben, unter den von uns auch sonst eingehaltenen Bedingungen, lag bei 232°.

Von der Substanz, welche Schranzhofer mit *B* bezeichnet, wurde zunächst eine Methoxylbestimmung gemacht.

0·1268 *g* Substanz gaben 0·2560 *g* O-Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_6NO_4(OCH_3)_3$
(O)—CH_3.....	12·84	13·04

Also 3(O)—CH_3 in $C_{17}H_{15}NO_7$. Hiernach schien diese Substanz der zweite Monomethylester der Papaverinsäure zu sein. Dies fand seine Bestätigung darin, dass wir diesen Ester leicht aus der Papaverinsäure darstellen konnten.

1·5 *g* Papaverinsäure wurden mit 15 cm^3 Methylalkohol und 7 Tropfen concentrirter Schwefelsäure $3^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler erhitzt; in dieser Zeit war Alles in Lösung gegangen. Beim Erkalten schied sich eine weisse Krystallmasse ab, die abfiltrirt den Schmelzpunkt von 194° (unter Gasentwicklung), nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser von 196° zeigte. Die Ausbeute betrug über 50% der angewandten Papaverinsäure. Der in Lösung befindliche Rest ergab den Schmelzpunkt der Papaverinsäure. Die Übereinstimmung des Schmelzpunktes, das Aussehen der Substanz, sowie nachstehende Methoxylzahl zeigen, dass die Substanz identisch ist mit der Substanz *B* Schranzhofer's, welche daher als Monomethylester der Papaverinsäure erkannt ist.

0·2096 *g* Substanz gaben 0·4264 *g* O-Jodsilber.

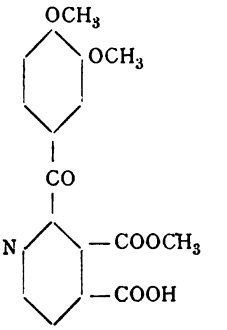
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_6O_4(OCH_3)_3$
(O)—CH_3.....	12·98	13·04

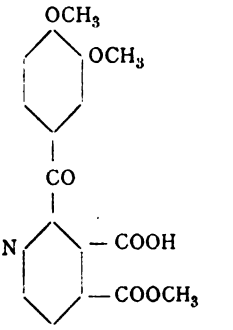
Digitized by Google

Es sind demnach beide möglichen Monomethylester der Papaverinsäure bekannt; der eine entsteht aus Papaverinsäureanhydrid beim Kochen mit Methylalkohol, er schmilzt bei 153° ohne Gasentwicklung, der andere entsteht bei der Esterificirung mit Säure und als Nebenproduct bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure in methylalkoholischer Lösung bei 100°; dieser letztere schmilzt bei 196° unter stürmischer Gasentwicklung.

Es ist nun auf Grund des V. Meyer'schen Esterificirungsgesetzes ein Leichtes, die Structur beider Ester anzugeben. Es entsprechen ihnen nachstehende Formeln:



Papaverinsäure-β-Methylester
(Schmelzpunkt 153°)



Papaverinsäure-γ-Methylester
(Schmelzpunkt 196° unter Aufbrausen)

Mit diesen Formeln steht, ebenfalls mit Rücksicht auf das Esterificirungsgesetz, die bereits mitgetheilte Thatsache in befriedigendster Übereinstimmung, dass der bei 153° schmelzende Monoester beim Kochen mit Holzgeist und Schwefelsäure den neutralen Ester in sehr guter Ausbeute (60%) liefert. Dem gegenüber gibt der γ-Methylester bei gleicher Behandlung, mit Alkohol und Säure, nur in Spuren den neutralen Ester, während das Ausgangsmaterial nahezu vollständig (80%) unverändert zurückgewonnen werden kann.

Es schien von Interesse, das Verhalten beider Ester gegen verschiedene Metallsalze in Parallele zu ziehen; es wurden daher je 0·4 *g* Ester, in wässeriger Suspension, mit $^1/_{10}$ normal Ammoniak genau neutralisirt und mit den erhaltenen Lösungen nachstehende Reactionen, wie sie seinerzeit der Eine von

Digitized by Google

uns[1] mit dem neutralen Ammoniaksalze der Papaverinsäure vorgenommen hatte, ausgeführt:

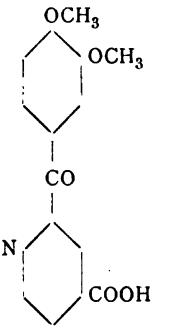
	Papaverinsäure-β-Methylester	Papaverinsäure-γ-Methylester
Chlorcalcium:	Keine Fällung, auch nicht beim Erwärmen	Ebenso wie beim β-Ester
Chlorbaryum:	Keine Fällung, schwache Trübung beim Erwärmen	Keine Fällung, auch nicht beim Erwärmen
Eisensulfat:	Keine Fällung, bei längerem Stehen Trübung	Ebenso wie beim β-Ester
Eisenchlorid:	Lichtfleischfarbene Fällung	Ebenso wie beim β-Ester
Kupfersulfat:	Grüne Färbung, keine Fällung, auch nicht beim Kochen	Ebenso wie beim β-Ester
Kupferacetat:	Grüne Färbung, keine Fällung, auch nicht beim Kochen	Keine Fällung, beim Kochen hellblauer Niederschlag
Bleizucker:	Flockig gelatinöse Fällung beim Kochen, Lösung, dann krystallinische Ausscheidung	Ebenso wie beim β-Ester
Silbernitrat:	Ganz schwache Trübung	Gelblicher gelatinöser Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten krystallinisch abscheidet

Die Thatsache, dass der β-Ester ohne Gasentwicklung schmilzt, während der höher schmelzende γ-Ester hiebei stürmisch aufbraust, deutet darauf hin, dass in ersterem jene Carboxylgruppe esterificirt ist, welche sich beim Schmelzen der

[1] Monatshefte, 6, 372.

Digitized by Google

Papaverinsäure selbst (hiebei bildet sich Pyropapaverinsäure) abspaltet. Somit müsste der Pyropapaverinsäure die Formel



zugesprochen werden, welche von dem Einen[1] von uns auch aus anderen Gründen als in hohem Grade wahrscheinlich hingestellt wurde.

Der Versuch, durch Schmelzen des γ-Esters den Ester der Pyropapaverinsäure darzustellen, gelang jedoch nicht. Die Substanz färbt sich, selbst wenn sie bei möglichst niederer Temperatur und im Vacuum geschmolzen wird, stets sehr dunkel und wird schmierig; es gelingt auch dann nicht, den gesuchten Ester zu isoliren, wenn man nur kurze Zeit erhitzt, ohne das Aufhören der Kohlensäureentwicklung abzuwarten; in letzterem Falle lässt sich aus der Schmelze nur etwas unzersetzter γ-Monomethylester zurückgewinnen.

Wir haben jedoch den Pyropapaverinsäuremethylester, da derselbe bisher nicht dargestellt worden war, durch Kochen von Pyropapaverinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure bereitet.

Derselbe krystallisirt aus Methylalkohol in prachtvollen, seidenglänzenden, langen weissen Nadeln und schmilzt bei 108°.

Eine von Schranzhofer mitgetheilte Beobachtung steht in scheinbarem Widerspruche mit der nun feststehenden Thatsache, dass die weisse, bei 196° schmelzende Substanz Papaverinsäure-Monomethylester sei; es betrifft dies die bereits erwähnte Bildung eines Baryumsalzes beim Kochen mit Wasser

[1] Monatshefte 9, 349.

Digitized by Google

und Baryumcarbonat. Schranzhofer fand den Baryumgehalt des entstandenen Salzes etwas zu hoch für die supponirte Zusammensetzung desselben, entsprechend der Formel $C_{17}H_{13}NO_7Ba$, wonach die Substanz eine zweibasische Säure wäre.

Aus folgender Zusammenstellung ist zu ersehen, dass der von ihm gefundene Baryumgehalt dem des papaverinsauren Baryums $C_{16}H_{11}NO_7Ba$ entspricht.

In 100 Theilen:

$C_{16}H_{11}NO_7Ba$	Gefunden (Schranzhofer)	$C_{17}H_{13}NO_7Ba$
29·4	29·9	28·5

Beim Kochen des Esters mit Wasser und Baryumcarbonat ist derselbe offenbar verseift und die entstandene Papaverinsäure durch das Carbonat abgesättigt worden. Dass der Ester bei anhaltendem Kochen mit Wasser allein schon vollkommen verseift wird, davon haben wir uns durch einen Versuch überzeugt. Es sei gleichzeitig erwähnt, dass der β-Methylester noch rascher durch Kochen mit Wasser verseift wird als der ihm entsprechende γ-Ester.

Schranzhofer sagt auch, dass beim Zersetzen dieses besprochenen Baryumsalzes eine bei 222—225° schmelzende Säure erhalten wurde, welche selbstverständlich nichts Anderes gewesen sein konnte als Papaverinsäure und die er selbst identisch hält mit jener Säure, die durch Verseifung seines Methylbetaïnpapaverinsäureesters erhalten wurde.

Nachdem durch Vorstehendes die Structur der beiden Substanzen *B* und *C* eine einfache und befriedigende Deutung erfahren hatte, musste noch geprüft werden, ob die der Substanz *A* von Schranzhofer zugesprochene Constitution als Methylbetaïnpapaverinsäure zutrifft oder nicht.

Die Bestimmung von $(O)CH_3$ nach Zeisel und von $(N)CH_3$ nach Herzig und Meyer schien uns in erster Linie geeignet, hierüber Auskunft zu verschaffen und wurden zunächst, zur Orientirung, nur Methoxylbestimmungen nach Zeisel ausgeführt, dann das combinirte Verfahren angewendet, wonach

Digitized by Google

beide Bestimmungen mit derselben Substanzmenge durchgeführt werden können; das auffallende Resultat veranlasste uns, das, übrigens sehr schön krystallisirte, vollkommen homogen aussehende und bei 192—194° schmelzende Präparat zwischen den einzelnen Bestimmungen noch umzukrystallisiren, welcher Umstand jedoch weder im Aussehen der Substanz, noch im Schmelzpunkte, noch in den Analysenresultaten eine Änderung bewirkte.

Die Substanz wurde stets zur Gewichtsconstanz getrocknet gewogen.

I. 0·1616 *g* Substanz gaben 0·2617 *g* (O)-Jodsilber.

II. 0·1847 » » 0·3038 »

III. 0·1209 » » 0·1999 »

IV. 0·1695 *g* Substanz gaben 0·2949 *g* (O)-Jodsilber und 0·0768 *g* (N)-Jodsilber.

V. 0·5455 *g* Substanz gaben 0·9635 *g* (O)-Jodsilber.

VI. 0·2751 *g* Substanz gaben 0·4836 *g* (O)-Jodsilber und 0·0990 *g* (N)-Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
(O)CH_3	10·33	10·49	10·55	11·09	11·22	11·22
(N)CH_3	—	—	—	2·88	—	2·29

	Berechnet für $C_{14}H_6N(CH_3)O_5(OCH_3)_4$
(O)CH_3	8·69
(N)CH_3	4·35

Diese Bestimmungen sind entscheidend; die Substanz hat gewiss nicht jene Structur, die ihr zugesprochen wurde. In dem Methylbetaïn der Papaverinsäure ist das Verhältniss von (O)—CH_3 : (N)—CH_3 = 2 : 1 in der vorliegenden Substanz wie 5 : 1, oder auf das Moleculargewicht $C_{17}H_{16}NO_7$ bezogen, ergibt die Untersuchung einen Gehalt von $2^1/_2$(O)—CH_3 und $^1/_2$(N)—CH_3. Dies kann selbstverständlich nur dadurch erklärt

Digitized by Google

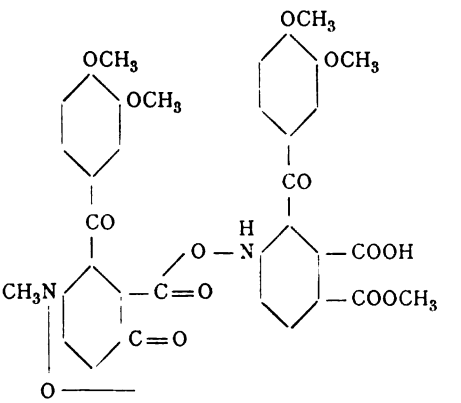
werden, dass die Substanz das doppelte Moleculargewicht besitzt und ihr daher die empirische Formel $C_{34}H_{30}N_2O_{14}$ zukommt.

Stellt man die Mittelwerthe der Analysen den aus dieser Molecularformel berechneten Zahlen gegenüber, so ergibt sich eine sehr befriedigende Übereinstimmung.

In 100 Theilen:

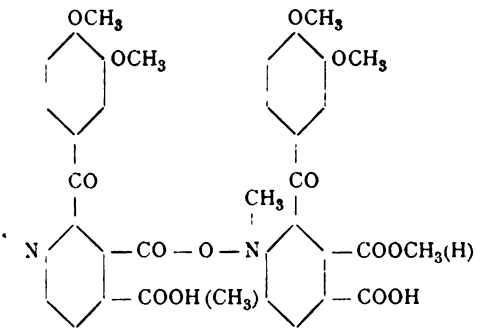
	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{28}H_{12}N_2(CH_3)O_9(OCH_3)_5$
(O)—CH_3.....	10·81	10·85
(N)—CH_3.....	2·58	2·17

Es käme sonach diesem Körper ein doppelt so grosses Moleculargewicht, als es Schranzhofer annahm, zu. Ein Stickstoffatom wäre an CH_3 gebunden, das andere nicht, während von den vorhandenen Carboxylgruppen eine esterificirt sein müsste; wenn demnach hier auch nicht das vermuthete Betaïn vorliegt, so wäre es doch möglich, dass dem Körper eine betaïnartige Structur in Bezug auf ein Stickstoffatom zukommt. Man könnte vielleicht annehmen, dass ein Molekül des noch unbekannten Betaïns und ein Molekül des sauren Esters zu einer salzartigen Verbindung zusammengetreten sind,



oder dass sich ein Ammoniumsalz von nachstehender oder ähnlicher Structur gebildet habe:

Digitized by Google



Diese Formeln wären in Übereinstimmung mit der Thatsache, dass in $C_{34}H_{30}N_2O_{14}$ eine CH_3-Gruppe an Stickstoff und fünf CH_3-Gruppen an Sauerstoff gebunden sind.

Wiewohl wir mit nicht genug Nachdruck betonen können, dass solche Erwägungen vorläufig noch rein hypothetischer Natur sind, so wollen wir doch discutiren, wie weit die thatsächlichen Beobachtungen Schranzhofer's mit derselben verträglich sind.

Zunächst wurde von dem Genannten constatirt, dass die wässerige Lösung der Substanz beim Kochen Carbonate unter Salzbildung zersetzt; die Analyse des Silbers und des Baryumsalzes führten zu den Formeln $C_{17}H_{14}NO_7Ag$ und $C_{34}H_{28}N_2O_{14}Ba$. Die erste der oben angegebenen hypothetischen Structurformeln könnte Salze von solcher Zusammensetzung, da sie nur eine Carboxylgruppe enthält, nur unter vorausgegangener Spaltung des Moleküls liefern, und zwar zu gleichen Theilen zwei isomere Salze. Schranzhofer's Präparate wären in diesem Falle Gemische gewesen, was besonders bei dem schön krystallisirten Baryumsalze nicht wahrscheinlich zu sein scheint. Die zweite Formel stellt eine zweibasische Säure dar, sie könnte also homogene Salze von der beobachteten Zusammensetzung liefern.

Das bei 100° getrocknete Chlorhydrat Schranzhofer's führte zu der Formel $C_{17}H_{15}NO_7.HCl$, es liefert nach dessen Angabe, mit Wasser gekocht, wieder Krystalle der ursprünglichen Substanz. Auch hier wäre die Bildung eines homogenen Chlorhydrates von der gefundenen Zusammensetzung unter Zugrundelegung einer der obigen Formeln wohl nicht denkbar.

Digitized by Google

es müsste eine Spaltung des Moleküls erfolgen, und höchst unwahrscheinlich ist es, dass sich das organische Salz unter Umständen wieder bildet, unter welchen das salzsaure zersetzt wird; diese Verhältnisse werden noch eingehender untersucht werden.

Das Platindoppelsalz, welches Schranzhofer bei der Analyse ganz unverständliche Resultate geliefert hatte, wurde von Neuem bereitet und untersucht. Bei der Darstellung haben wir es vermieden, allzu concentrirte Salzsäure zu verwenden, um der Gefahr einer Abspaltung von Methyl zu begegnen. Die Angabe Schranzhofer's, dass das Platindoppelsalz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Salzsäure unter dem Mikroskop vollkommen homogen erscheint, können wir durchaus bestätigen.

Zur Analyse haben wir die lufttrockene Substanz bei 100° im Dampfschranke, in welchem sich auch ein Schälchen mit Kalk befand, getrocknet; der hiebei beobachtete Gewichtsverlust war geringer als ihn Schranzhofer beobachtet hat und betrug im Maximum circa 0·5%.

Unseren Zahlen stellen wir zum Vergleiche jene Schranzhofer's zur Seite.

I. 0·1995 *g* Substanz gaben 0·2970 *g* Kohlensäure und 0·0802 *g* Wasser.
II. 0·2302 *g* Substanz gaben 0·0220 *g* Platin.
III. 0·2648 » » 0·0253 »
IV. 0·2591 » » 0·1459 Chlorsilber.
V. 0·2473 » » 0·1470 »

In 100 Theilen:

	Gefunden (Goldschmiedt und Kirpal)					Gefunden (Schranzhofer)		
	I	II	III	IV	V	I	II	III
C	40·60	—	—	—	—	40·10	—	—
H	4·45	—	—	—	—	4·13	—	—
Cl	—	—	—	13·93	14·70	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	3·14
Pt	—	9·55	9·55	—	—	10·06	10·15	10·43

Digitized by Google

An der Hand dieser Zahlen und mit Zugrundelegung der jetzt festgestellten Thatsache, dass der Substanz das doppelte Moleculargewicht, als ursprünglich vermuthet werden musste, zukommt, lässt sich nun eine Deutung dieses Salzes geben. Berechnet man nämlich das Atomenverhältniss aus denselben, so gelangt man zu der einfachsten Formel $C_{68}H_{30}N_4O_{36}Cl_8Pt$, das einem Salze $(C_{34}H_{30}N_2O_{14}2HCl)_2PtCl_4+8H_2O$ entsprechen würde.

In 100 Theilen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet
C.....	40·60	40·67
H	4·45	3·98
Cl	14·31	14·15
Pt	9·55	9·65
N[1].....	3·14	2·79

Zur weiteren Controlle der Richtigkeit der berechneten Formel musste der Wassergehalt des bei 100° getrockneten Salzes ermittelt werden. Wir haben daher dasselbe in einem Platinschiffchen im Kohlensäurestrom, im Ölbade, auf 120 bis 125° erhitzt und den Gewichtsverlust bestimmt. Es sei bemerkt, dass hiebei die Substanz ihrem Aussehen nach etwas flockiger wurde, sonst aber völlig unverändert blieb; beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen beginnt die Zersetzung der Substanz bei 160°. Das beim Erhitzen des Salzes auf 125° fortgegangene Wasser gab mit Silbernitrat eine ganz beträchtliche Fällung.

0·2833 *g* Substanz verloren 0·0316 *g* an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet für $2HCl+8H_2O$ in $(C_{34}H_{30}N_2O_{14}2HCl)_2PtCl_4+8H_2O$
$HCl+H_2O$	11·01	10·80

Wir haben ferner noch die Quantität des weggegangenen Chlorwasserstoffes durch eine Chlorbestimmung des bei 120

[1] Schranzhofer's Bestimmung.

Digitized by Google

bis 125° getrockneten Salzes controllirt. Die Analyse ergab nun für das Salz die Formel $(C_{34}H_{30}N_2O_{14}HCl)_2PtCl_4$.

0·2521 *g* Substanz gaben 0·1215 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{34}H_{30}N_2O_{14}HCl)_2PtCl_4$
Cl	11·89	11·91

Es liegt uns nun ob, mit Sicherheit festzustellen, in welcher Art die Bindung der beiden Componenten in der merkwürdigen Verbindung $C_{34}H_{30}N_2O_{14}$ stattfindet. Da wir der Meinung sind, dass dies keinen besonderen Schwierigkeiten begegnen würde, sobald es gelungen sein wird, das bisher vergeblich gesuchte Methylbetaïn der Papaverinsäure (α-Veratroylapophyllensäure) darzustellen, werden wir zunächst diese Aufgabe zu lösen versuchen.

Digitized by Google

Über Allentricarbonsäureäthylester

von

Guido Goldschmiedt und **Gustav Knöpfer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

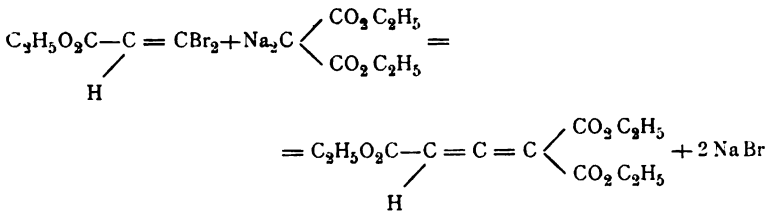
Es ist bisher nur eine sehr geringe Zahl von Derivaten des Allens (Propadien) mit Sicherheit bekannt geworden; wenn man nebst dem genannten Kohlenwasserstoff das Methylisoallylen von Norton und Noyes,[1] das α-Dimethylallen Faworsky's,[2] das Tetramethylallen Henry's[3] und etwa noch die Krokonsäure und Krokonaminsäure nennt, welche allenfalls dazu gezählt werden könnten, so dürfte die Reihe derselben, die bis vor Kurzem dargestellt waren, erschöpft sein.

Hiezu kommt noch der in allerletzter Zeit von Zelinsky und Doroschefsky[4] entdeckte Allentetracarbonsäureester, welcher durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Dinatriummalonsäureester erhalten worden ist.

Wir haben in nachstehend beschriebenen Versuchen uns bemüht, eine neue Verbindung der Allenreihe darzustellen, indem wir ββ-Dibromacrylsäureester auf Dinatriummalonsäureester reagiren liessen, in der Erwartung, dass die Umsetzung im Sinne der Gleichung

[1] Ber. der deutschen chem. Ges., XXII, R. 202.
[2] Journal für prakt. Chemie, [2] 37, 392.
[3] Ber. der deutschen chem. Ges., VIII, 400.
[4] Ebendaselbst, XXVII, 3374.

Digitized by Google



verlaufen werde, wonach Allentricarbonsäureester gebildet würde.

Die gesuchte Verbindung entsteht, wie aus Nachstehendem zu entnehmen ist, in der That, doch ist die Ausbeute sehr unbefriedigend; es zeigt sich auch in diesem Falle, wie gering die Neigung zur Bildung von Substanzen ist, in welchen ein Kohlenstoffatom mit zwei anderen in doppelter Bindung steht, oder wie gross die Neigung zu Umlagerungen in solchen Verbindungen sein muss. Ist es doch nicht allzulange her, dass die Möglichkeit der Existenz dieser Atomgruppirung von Pechmann[1] überhaupt in Frage gestellt worden ist.

Die ββ-Dibromacrylsäure haben wir nach bekannten Methoden bereitet, indem wir Fumarsäure in Dibrombernsteinsäure überführten, aus dieser durch Kochen mit Wasser Brommaleïnsäure darstellten, welche durch Aufnahme von Brom im Sonnenlichte in Tribrombernsteinsäure übergeht. Letztere lieferte beim Kochen mit Wasser ββ-Dibromacrylsäure. Der Ester wurde durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure gewonnen; sein Siedepunkt wurde in Übereinstimmung mit der Angabe Petri's[2] bei 212° beobachtet.

Die Reaction wurde in verschiedener Weise durchgeführt; der Erfolg war, insoferne die Ausbeute an Allentricarbonsäureester in Betracht kömmt, unter allen Umständen annähernd in gleichem Maasse unbefriedigend, gleichviel ob der Malonsäureester mit Natriumalkoholat versetzt und dann Dibromacrylsäureester zugesetzt wurde, oder ob das Natriumalkoholat dem Gemische der beiden Ester zugefügt wurde; auch der Grad der Verdünnung mit absolutem Alkohol oder Zusatz eines geringen

---

[1] Ber. der deutschen chem. Ges., XX, 147.

[2] Liebig's Ann., 195, 72.

Digitized by Google

Überschusses des einen oder des anderen Esters oder der Umstand, ob die Reaction unter äusserer Kühlung oder ohne dieselbe vor sich ging, schien uns keine wesentliche Änderung des Verlaufes zur Folge zu haben.

Wir beschränken uns daher, von den zahlreichen Versuchen, die in der Hoffnung, eine bessere Ausbeute zu erzielen, unter steter Abänderung der Bedingungen ausgeführt worden sind, einen zu beschreiben:

2 Atome Natrium wurden in der zwölffachen Menge absoluten Alkohols gelöst und unter Eiskühlung allmälig einem Gemische von 1 Mol. β-Dibromacrylsäure und etwas mehr als 1 Mol. Malonsäureester zufliessen gelassen. Es entsteht sofort ein Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich immer dunkler roth.[1] Das Gemisch wurde mehrere Stunden im Eis stehen gelassen und dann noch über Nacht sich selbst überlassen. Die Reaction der Flüssigkeit war neutral geworden, der Niederschlag, im Wesentlichen Bromnatrium, hatte sich gut abgesetzt. Die alkoholische Lösung wurde nun abgegossen und der Niederschlag mit Wasser behandelt, wodurch er zum grössten Theile in Lösung ging; nur eine geringe Menge schön ausgebildeter Kryställchen blieb ungelöst und wurde durch Filtration entfernt.

Die wässerige Salzlösung wurde nun mit der alkoholischen Flüssigkeit gemischt und noch etwas mit Wasser verdünnt, wodurch eine ziemlich grosse Menge eines dunklen Öles ausgefällt wurde, das der wässerigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther entzogen wurde. Bald zeigten sich in dem öligen Destillationsrückstande des Äthers Kryställchen, die unter dem Mikroskope sich identisch mit den von der wässerigen Lösung abfiltrirten erwiesen. Durch Einstellen in eine Kältemischung schien sich die Menge derselben etwas zu vermehren — die Hauptmasse des Öles jedoch wurde in derselben viel zähflüssiger, konnte aber nicht zum Erstarren gebracht werden. Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dass die Kryställchen

[1] Wird die Reaction ohne Kühlung ausgeführt, so findet beträchtliche Erwärmung statt, die aber, wie bereits angeführt, ohne wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute ist.

Digitized by Google

in kaltem Äther schwer löslich sind, wurde das Öl mit Äther verdünnt und filtrirt.

Die Substanz, die sich als bromfrei erwies, konnte durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Äther gereinigt werden und fiel in Gestalt harter, farbloser, wohlausgebildeter Prismen aus, die in Wasser, wässerigen Alkalien und Carbonaten unlöslich, in Äther, Ligroin und Benzol schwer, in Eisessig leicht löslich sind; sie lassen sich namentlich aus letzterem Lösungsmittel in schönen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 107°.

Die Analyse der Substanz führte zu dem Resultate, dass derselben die Formel $C_{12}H_{16}O_6$ zukommt.

0·2011 *g* gaben 0·4096 *g* Kohlensäure und 0·1142 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_6$
C.....	55·53	56·25
H.....	6·29	6·25

Durch eine Äthoxylbestimmung nach Zeisel wurde festgestellt, dass der Körper der Ester einer dreibasischen Säure ist und ihm daher die Structur $C_3H(CO_2C_2H_5)_3$ zukommt.

0·1001 *g* Substanz lieferten 0·2687 *g* Jodsilber

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H(CO_2C_2H_5)_3$
OC_2H_5....	51·60	52·73

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass der Körper eine polymere Formel besitze, wurde dessen Moleculargewicht auf kryoskopischem Wege nach Beckmann in Eisessiglösung bestimmt.

Digitized by Google

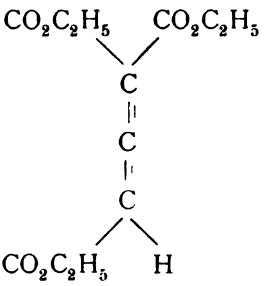
	Gewicht		Concentration	Depression	Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnetes Mol.-Gew. $C_{21}H_{16}O_6$
	des Lösungsmittels	der Substanz				
1.	9·35 *g*	0·1260 *g*	1·34	0°16	328	256
2.		0·1500	1·64	0·27	232	

Die Substanz besitzt demnach die Molecularformel

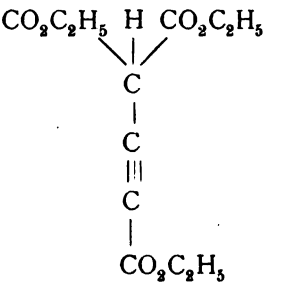
$$C_3H(CO_2C_2H_5)_3,$$

für welche nachstehende drei Structurformeln in Betracht kommen:

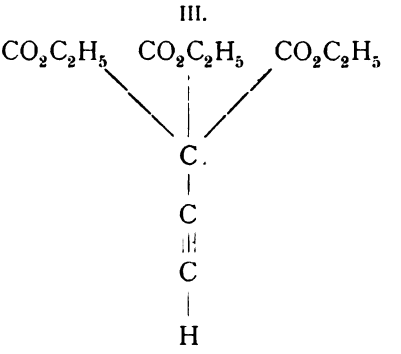
I.



II.



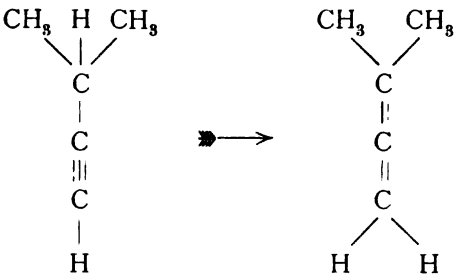
III.



Auf Grund der Darstellung muss die Formel I für die Substanz in Anspruch genommen werden, eine Umlagerung eines primär gebildeten Allenderivates in ein Allylenderivat ist in dem

Digitized by Google

vorliegenden Falle kaum anzunehmen, hat doch Faworsky[1] gezeigt, dass umgekehrt Isopropylacetylen, das insbesondere mit Formel II einige Analogie zeigt, sich unter dem Einflusse alkoholischen Kalis bei 150° in Dimethylallen umwandelt



Aber auch das Verhalten unseres Esters, soweit wir es mit der geringen verfügbaren Menge studiren konnten, spricht durchaus nicht dafür, dass er ein Acetylenderivat sei:

Die alkoholische Lösung des Esters gibt weder mit alkoholischem Silbernitrat noch mit ammoniakalischem Silbernitrat einen Niederschlag; auch Kupferchlorür oder Kupfernitrat in ammoniakalischer Lösung oder Sublimat, welches letztere wohl auch Allenderivate fällt, werden von derselben nicht gefällt, was wohl der Fall wäre, wenn der Körper der Acetylenreihe angehören würde. Propiolsäure und Acetylendicarbonsäure geben solche Fällungen mit Metallsalzen.

Eine kleine Quantität des Esters wurde mit Kalilauge am aufsteigenden Kühler gekocht; mit demselben stand eine Waschflasche, die mit ammoniakalischer Silberlösung, dann eine solche, die mit Sublimatlösung beschickt war, in Verbindung; durch den ganzen Apparat wurde ein langsamer Luftstrom geleitet. Die beiden Salzlösungen blieben vollkommen klar. Die alkalische Lösung gibt nach dem Ansäuern an Äther einen sauer reagirenden Syrup ab, der zur weiteren Untersuchung unzureichend war.

Übergiesst man den Ester mit Brom und lässt dasselbe dann verdunsten, so wird derselbe unverändert zurückerhalten;

[1] Journ. f. prakt. Chemie, [2] 37, 391.

Digitized by Google

ein Acetylenderivat würde unter diesen Umständen wohl zwei Atome Brom mindestens aufnehmen.

Wir betrachten demnach die neue Verbindung als Allentricarbonsäureester (Pentadiendisäure-Methylsäuretriäthylester).

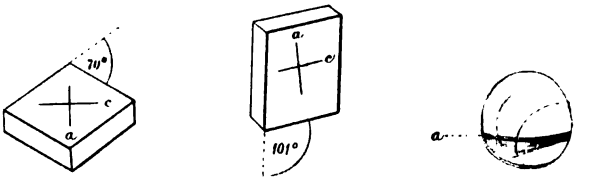
Herr Professor Becke hatte die grosse Freundlichkeit, Krystalle der neuen Substanz an mikroskopischen, sehr gut ausgebildeten Individuen zu untersuchen; für die uns zur Verfügung gestellten Beobachtungsresultate sind wir ihm zu grösstem Danke verpflichtet:

»Krystallsystem: monoklin.

Elemente: $\beta = 70^1/_2°$. $a : b : c = 0{\cdot}70 : 1 : ?$

Formen: (001), (110).

Auf der Endfläche liegend, zeigen die Krystalle rhombischen Umriss mit einem Winkel von circa 70°. Die Symmetrie-



1. 2. 3.

1. Krystall auf (001) liegend.
2. Krystall auf (110) liegend.
3. Konoskopisches Bild von Krystall 2.

ebene geht durch den stumpfen Winkel. Auf den Prismenflächen liegende Krystalle haben rhomboidischen Umriss mit einem Winkel von circa 100°. Bisweilen treten unvollzählige Flächen einer positiven Pyramide auf.

Optische Eigenschaften: Auf (001) Auslöschung parallel den Diagonalen. Die Symmetrieaxe entspricht der Schwingungsrichtung c. Im Konoskop kein Axenbild. Auf (110) bildet die der grösseren Elasticitätsaxe a entsprechende Schwingungsrichtung einen sehr kleinen, wegen der Nähe der optischen Axe nicht genau messbaren Winkel mit der Verticalkante (gemessen 2—4°), und zwar auf der Fläche (110) im — auf ($1\bar{1}0$) im + Sinn.

Digitized by Google

Im Konoskop erblickt man auf (110) rechts unten im Azimut $+101°$ gegen die Winkelkante im scheinbaren Abstande von circa 41° gegen die Normale der Prismenfläche eine optische Axe. Die Ebene der optischen Axe liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Nach dem Axenbilde (nach der Krümmung der dunklen Hyperbel bei der 45°-Stellung) ist *c* die I. Mittellinie und fällt mit der Symmetrieaxe zusammen.

Die Doppelbrechung ist stark, die mikroskopisch kleinen Krystalle geben Farben zweiter bis dritter Ordnung auf der Endfläche«.

Obwohl unser Interesse zunächst der Gewinnung des Allenderivates galt, glaubten wir doch, da dieses sich stets nur in untergeordneter Menge gebildet hatte, über die chemische Natur des Hauptreactionsproductes Aufklärung suchen zu sollen; die dahin zielenden Versuche ergaben aber leider kein befriedigendes Resultat.

Die syrupöse, dunkelgefärbte Substanz, aus welcher der krystallisirte Ester abgeschieden worden war, erwies sich bei manchen Operationen bromfrei; wir konnten dies durch directe Prüfung auf Brom, sowie durch Titration eines aliquoten Theiles der wässerigen Lösung, aus welcher dieser Syrup mit Äther ausgeschüttelt worden war, mit Silbernitrat feststellen. Dieselbe hatte ergeben, dass das in dem angewandten Dibromacrylsäureester enthaltene Brom in nahezu theoretischer Menge in Natriumbromid übergegangen war. In dem oben speciell beschriebenen Falle war aber der Ester nicht vollständig zur Umsetzung gelangt; der Syrup war bromhältig und bei einem Versuche der Destillation des Syrups im Vacuum ging zuerst eine geringe Menge Dibromacrylsäureester über, dann stieg die Temperatur und der Rest fiel der Zersetzung anheim. Auch mit Wasserdämpfen ist der Syrup nicht flüchtig. Bei seiner Verseifung mit wässerigem oder alkoholischem Kalihydrat, sowie auch mit verdünnter Schwefelsäure wurden sauer reagirende, dunkle, zähflüssige Substanzen erhalten, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnten, sich bei der Destillation im Vacuum zersetzten und aus welchen keine krystallisirten Salze erhalten werden konnten.

Digitized by Google

Die wässerige Lösung, aus welcher der oben besprochene Syrup durch Äther ausgeschüttelt worden war, scheint eine Natriumverbindung zu enthalten. Sie gibt nach dem Ansäuern noch eine geringe Menge eines Syrups an Äther ab. Mit Chlorcalcium oder Chlorbarium werden gelbe, flockige Fällungen erhalten, die in Alkohol löslich sind. Wird ein solcher Niederschlag in Wasser suspendirt, etwas Säure zugesetzt und mit Äther geschüttelt, so geht ebenfalls eine syrupöse Substanz in diesen über, die wohl identisch ist mit der direct aus der wässerigen Lösung erhaltenen.

Wir haben von der weiteren Untersuchung dieser unerquicklichen, jedem Reinigungsversuch widerstehenden Verbindungen abgesehen.

Digitized by Google

Über β-Benzoylpicolinsäure und β-Phenylpyridylketon

von

Dr. **Berthold Jeiteles.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Das Studium des zuerst von Goldschmiedt[1] dargestellten und später von Hirsch[2] im hiesigen Laboratorium genauer untersuchten Oxims des Papaveraldins (Tetramethoxylphenylisochinolylketon) hat Resultate ergeben, die es wünschenswerth erscheinen liessen, die Erscheinungen bei der Oximbildung eines möglichst einfachen Phenylpyridylketons zu studiren. Als geeignetes Ausgangsmaterial erschien das von Bernthsen und Mettegang[3] dargestellte β-Phenylpyridylketon, da dasselbe verhältnissmässig leicht zu erhalten ist. Die genannten Autoren berichten in einer kurzen Notiz über die Darstellung desselben. Sie behandelten Chinolinsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid und gelangten so zu einer Benzoylpyridincarbonsäure, die den Schmelzpunkt 147° hatte und beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in β-Phenylpyridylketon sich verwandelte, dessen Constitution dadurch aufgeklärt wurde, dass es bei der Oxydation Nicotinsäure gab, daher die Carbonylgruppe in β-Stellung zum Stickstoff besitzt. Ich verfuhr ganz nach der Vorschrift der genannten Autoren, wobei ich noch folgende Einzelheiten hinzufügen möchte. Das Chinolinsäureanhydrid, das, aus Benzol umkrystallisirt, prächtige, lange

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1886, 489.

[2] Ebenda, 1895, 828.

[3] Berl. Ber., XX, 1209.

Digitized by Google

Nadeln von schwachbrauner Farbe darstellte, wurde in Benzol gelöst und mit frisch bereitetem Aluminiumchlorid in kleinen Portionen versetzt, und zwar solange, bis sich am Boden eine harte, schwarze Kruste gebildet hatte und die obenstehende Benzollösung schwach gelb gefärbt und ganz klar erschien. Das Reactionsgemisch wurde 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung, die anfangs ziemlich stürmisch war, fast gänzlich erlosch. Nach dem Erkalten wurde das klare Benzol abgegossen und für weitere Condensationen stets aufs Neue benützt. Die schwarze am Boden fest anhaftende Masse wurde vorsichtig mit Wasser versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles, mit Ausnahme ganz geringer Spuren eines Harzes, in Lösung ging. Zur Trennung von der etwa unverändert gebliebenen Chinolinsäure wurde folgendermassen verfahren. Die stark salzsaure Lösung (es war ja Aluminiumchlorid im Überschusse vorhanden und durch Wasser zerlegt worden) wurde mit Kupfersulfat versetzt. Es entstand sofort ein hellblau-violetter Niederschlag, der auch beim Kochen der Lösung sich nicht verminderte. Derselbe wurde abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Im Filtrate fiel nach tagelangem Stehen eine dunkelblaue Krystallkruste aus, die sich als chinolinsaures Kupfer erwies. Der violette Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und unter Erwärmen durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt.

Das Filtrat vom Schwefelkupfer wurde sehr stark eingeengt und lieferte schön ausgebildete, strahlenförmig gelagerte Nadeln vom Schmelzpunkt 147° (unter Gasentwicklung).

Zur völligen Identificirung dieser Benzoylpyridincarbonsäure wurde ein Silbersalz dargestellt und analysirt. Die wässerige Lösung der Säure wurde heiss mit Silbernitrat versetzt. Beim langsamen Erkalten schossen dicke, prismatische Krystalle an, die aus verdünnter Salpetersäure unverändert auskrystallisirten und gegen Licht völlig unempfindlich waren.

Die Analyse zeigte, dass ein sogenanntes »übersaures Salz« vorlag von der Formel

$$(C_6H_5COC_5H_3NCOOAg + C_6H_5COC_5H_3NCOOH).$$

Digitized by Google

0·2201 *g* Substanz gaben 0·4485 *g* Kohlensäure, 0·0688 *g* Wasser und 0·0424 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C.....	55·57	55·61
H.....	3·47	3·03
Ag.....	19·26	19·25

Darstellung der Oxime des β-Phenylpyridylketons.

Die Benzoylpyridincarbonsäure wurde im Ölbade bei 147° bis 150° so lange erwärmt, bis keine Kohlensäureentwicklung merkbar war. Der braune, dickflüssige Rückstand, β-Phenylpyridylketon, wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit 5 bis 6 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und der genau berechneten Menge wasserfreier Soda versetzt und 4—5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Aus der vom unlöslichen Natriumchlorid filtrirten Lösung fielen Krystallkörner, die in Krusten am Boden des Gefässes anhafteten, aus. Sie zeigten bei 136° Sinterung und bei 141—143° Verflüssigung. Der Schmelzpunkt konnte selbst durch dreimaliges Umkrystallisiren nicht erhöht werden. In Wasser ist die Substanz fast unlöslich, in heissem Alkohol hingegen sehr leicht; doch auch kalter Alkohol nimmt beträchtliche Mengen auf.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

I 0·2278 *g* Substanz gaben 0·6066 *g* Kohlensäure und 0·1108 *g* Wasser.

II. 0·2209 *g* gaben bei 19° C. und $B = 751\,mm$, $27·2\,cm^3$ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5 . C(NOH) C_5H_4N$
	I	II	
C.....	72·62	—	72·72
H.....	5·40	—	5·05
N.....	—	13·98	14·14

Digitized by Google

Bei Anwendung von nur $2^1/_2$ Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat bei im Übrigen gleicher Behandlung, fielen aus dem alkoholischen Filtrate dicke Prismen vom Schmelzpunkte 162° bis 163°. In Wasser sind dieselben unlöslich, auch kalter Äther nimmt fast gar nichts auf. Hingegen ist die Löslichkeit in heissem Alkohol sehr gross und auch in kaltem ziemlich beträchtlich.

I. 0·2279 *g* Substanz gaben 0·6046 *g* Kohlensäure und 0·1046 *g* Wasser.

II. 0·1599 *g* gaben bei 19°5 C. und $B = 745\,mm$ 20·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5C(NOH)C_5H_4N$
	I	II	
C.....	72·35	—	72·72
H.....	5·09	—	5·05
N.....	—	14·12	14·14

Die Umwandlung der einen Oximmodification in die andere wurde nach der von Hantzsch[1] angegebenen Methode der Fällung der Chlorhydrate mit Wasser und Natriumcarbonat versucht. Hiebei gab die niedrigschmelzende Modification ins Chlorhydrat verwandelt und mit Soda gefällt, einen Niederschlag, der denselben Schmelzpunkt zeigte. Die Zersetzung des Chlorhydrates mit Wasser gelang nicht; beim Eindunsten erhielt ich stets einen dicken Syrup, der sehr schwer krystallisirte und unverändertes Chlorhydrat war. Hingegen zeigte das bei 162—163° schmelzende Oxim beim Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Natriumcarbonat insoweit eine Veränderung, als der erhaltene Niederschlag bei 140° sinterte und bei 153° schmolz.

Es ist also eine theilweise Verwandlung in die niedrig schmelzende Modification vor sich gegangen. Da ich nur sehr verdünnte Salzsäure bei gelinder Wärme verwandte, so konnte die Umlagerung gemäss den Angaben Hantzsch's[2] keine

[1] Berl. Ber. XXIV, 38.

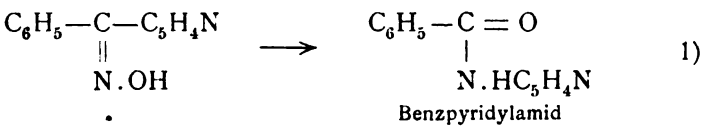
[2] Ebenda.

Digitized by Google

vollständige sein. Von der Behandlung mit concentrirter Säure in der Wärme musste ich absehen, da diese das Ketoxim in das Keton zurückverwandelt.

Configurationsbestimmung der stereoisomeren Phenylpyridylketoxime.

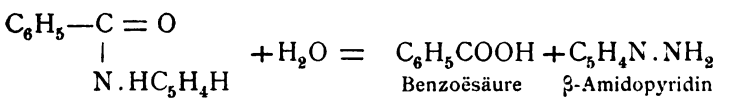
Um zu erfahren, welche Stellung in den beiden durch ihren Schmelzpunkt verschiedenen Oximmodificationen die Hydroxylgruppe zum Phenyl-, respective Pyridinrest einnimmt, wurden mit beiden Oximen Configurationsbestimmungen ausgeführt, und zwar mit Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung. Die erhaltenen Umlagerungsproducte mussten nun Benzpyridylamid und Nicotinsäureanilid darstellen, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:



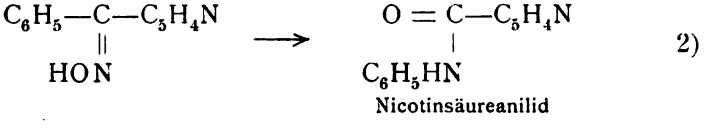
1)

Benzpyridylamid

Bei der hydrolytischen Spaltung musste entstehen:



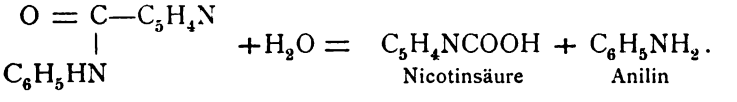
Benzoësäure β-Amidopyridin



2)

Nicotinsäureanilid

und dieses nach hydrolytischer Spaltung



Nicotinsäure Anilin

Bei dem Synphenylpyridylketoxim waren demnach als Endproducte Nicotinsäure und Anilin, beim Antiderivate Benzoësäure und β-Amidopyridin zu erwarten.

Die Umlagerung wurde folgendermassen ausgeführt. 2 *g* des höher schmelzenden Ketoxims wurden fein verrieben und in etwa 250 cm^3 absoluten Äthers suspendirt. Nach und nach

Digitized by Google

wurde Phosphorpentachlorid eingetragen, bis ein deutlicher Bodensatz desselben bemerkbar war. Das Ganze wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln etwa 30 Stunden stehen gelassen. Es hatte sich eine gelbe, ziemlich fest anhaftende Kruste am Boden des Kölbchens gebildet, von der die klare, ätherische Flüssigkeit abgegossen wurde. Zur Zerlegung des überschüssigen Phosphorchlorids wurde tropfenweise mit Wasser versetzt. Die stark saure, röthlich gefärbte Lösung wurde mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfiel, der beim Erwärmen unter Wasser schmolz und beim Erkalten als fester Kuchen erstarrte. Daneben fielen nach längerem Stehen schön ausgebildete, weisse Nadeln aus, die bei 114—117° schmolzen.

Der gesammte Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, sorgfältig gewaschen und mit concentrirter Salzsäure im eingeschlossenen Rohre durch 4 Stunden bei 160° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich die Flüssigkeit ganz klar, ein Beweis, dass Benzoësäure in irgend erheblicher Menge nicht entstanden war; mit Sicherheit konnte constatirt werden, dass sie überhaupt nicht gebildet war, da beim Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Äther der letztere nur äusserst geringe Spuren organischer Substanz aufnahm, die nicht Benzoësäure waren. Die salzsaure Lösung wurde zur Abscheidung des Anilins, respective Amidopyridins mit Kalilauge deutlich alkalisch gemacht und mit Äther geschüttelt. Derselbe lieferte nach dem Abdunsten ein gelbes Öl in ziemlich geringer Quantität. Dasselbe begann bei etwa 180° zu sieden, doch bald stieg das Thermometer continuirlich, so dass die Destillation unterbrochen werden musste. Die ersten Tropfen, die übergingen, zeigten deutlichen Anilingeruch und gaben die Chlorkalk-, sowie die Fichtenspahnreaction des Anilins. Im Kölbchen blieb ein dickflüssiges, braunes Öl zurück, das als Phenylpyridylketon erkannt wurde. Das Auftreten desselben hat nichts Auffallendes, da die Behandlung mit concentrirter Salzsäure das bei der Beckmann'schen Umlagerung nicht völlig umgewandelte Oxim in Keton und Hydroxylaminchlorhydrat spalten musste. Auch bei der Umlagerung des niedrig schmelzenden Oxims konnte ich, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, Phenylpyridylketon nachweisen.

Digitized by Google

Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure genau neutralisirt, in Alkohol gegossen und von den ausgeschiedenen anorganischen Salzen abfiltrirt. Nach Verjagen des Alkohols wurde die Lösung mit essigsaurem Kupfer und wenigen Tropfen Essigsäure versetzt. Es entstand sofort ein blaugrüner Niederschlag, der in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt wurde. Beim Eindampfen krystallisirten aus dem Filtrate vom Schwefelkupfer kleine Nädelchen aus, die bei 228—230° schmolzen, also Nicotinsäure darstellten. Im Ganzen erhielt ich ungefähr $^1/_2\,g$ der Säure. Eine kleine Quantität wurde behufs völliger Identificirung mit CaO gemengt in einem kleinen Glasröhrchen erhitzt. Die auftretenden Dämpfe zeigten deutlichen Pyridingeruch. Sie wurden in Salzsäure eingeleitet und gaben mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das nach dem Umkrystallisiren genau denselben Zersetzungspunkt hatte, wie ein zum Vergleiche dargestelltes Pyridinchlorhydrat-Platindoppelsalz. Es ergibt daher das Resultat der Beckmann'schen Umlagerung des bei 162—163° schmelzenden Oxims, dass in demselben die Hydroxylgruppe dem Benzolkern benachbart ist; es ist demnach als Synphenylpyridylketoxim zu bezeichnen.

Auch das niedriger schmelzende Phenylpyridylketoxim wurde der Beckmann'schen Umlagerung unterworfen. Dieselbe wurde unter ganz analogen Verhältnissen wie oben ausgeführt. Das durch Natriumcarbonat gefällte Umlagerungsproduct hatte den Schmelzpunkt 59—65°. Nach der hydrolytischen Spaltung desselben zeigten sich in der salzsauren Flüssigkeit Krystalle suspendirt. Beim Ausschütteln mit Äther wurden sie von demselben aufgenommen und sowohl durch ihren Schmelzpunkt (122°), als auch durch die Fällung mit Eisenchlorid und charakteristischen Geruch der kochenden wässrigen Lösung als Benzoësäure erkannt. Die salzsaure Lösung wurde mit Kalilauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten hinterliess dieser ein braunes Öl, das aus einem kleinen Fractionirkölbchen destillirt wurde. Das Öl begann bei 250° zu sieden (β-Amidopyridin siedet nach Pollak[1] bei 250°), doch stieg das Thermometer continuirlich, so dass bei der kleinen

[1] Monatshefte für Chemie, 1895, 55.

Digitized by Google

Menge Substanz, die destillirt wurde, eine Trennung von Fractionen ganz unmöglich erschien. Es stellte sich, wie später gezeigt werden wird, heraus, dass das Öl im Wesentlichen Phenylpyridylketon war, welches nach Bernthsen bei 306° übergeht. Das Entstehen desselben findet mit Leichtigkeit seine Erklärung dadurch, dass bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid nicht das gesammte Oxim umgelagert wurde, sondern zum Theile unverändert blieb, so dass dann beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° das freie Keton aus dem Ketoxim regenerirt wurde.

Dass sich in der Lösung salzsaures Hydroxylamin befand, konnte ich durch die Reduction von Fehling'scher Lösung mit Sicherheit nachweisen.

Das Öl wurde mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, worin es sich zu einem dicken Syrup löste, der erst nach tagelangem Stehen über Kalk und Schwefelsäure krystallinisch erstarrte und ganz fest wurde. Der Schmelzpunkt dieser Substanz, die radiär aggregirte Nadeln von ziemlich dunkler Farbe darstellte, war ganz derselbe, den ein zur Probe dargestelltes Phenylpyridylketonchlorhydrat zeigte. Bei 145° begann sie zu sintern und verflüssigte sich bei 156°. Aus dem Chlorhydrat wurde das Platindoppelsalz dargestellt. Bei der geringen Menge, die zu Gebote stand, konnte eine Stickstoffbestimmung am ehesten sicheren Aufschluss darüber geben, welcher Körper vorlag. In der ätherischen Lösung sollte sich ja, wie von vornherein erwartet werden musste, β-Amidopyridin vorfinden. Es war zwar der Schmelzpunkt des Chlorhydrates sowie der Zersetzungspunkt des Platindoppelsalzes — derselbe liegt bei 245° — ganz identisch mit jenen der entsprechenden Phenylpyridylketonderivate, allein immerhin erschien es zur völligen Sicherheit geboten, eine Analyse zu machen. Beim Amidopyridinplatinsalz hätte sich mehr als die doppelte Menge Stickstoff ergeben, als thatsächlich gefunden wurde.

0·1400 *g* Substanz gaben bei 25° C. und $B = 749\,mm$ $5\,cm^3$ feuchten Stickstoff.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5COC_5H_4N.HCl)_2PtCl_4$
N.	3·92	3·61

Da bei der Beckmann'schen Umlagerung dieses bei 141° bis 143° schmelzenden Oxims als Reactionsproduct Benzoësäure mit Sicherheit nachgewiesen wurde, so ergiebt sich für diese Configuration der Schluss, dass die Hydroxylgruppe dem Pyridinkern benachbart ist, dass es demnach die Antiform darstellt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf β-Benzoylpicolinsäure.

2 *g* der Säure, in absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 2 *g* salzsaurem Hydroxylamin und 3·4 *g* Soda circa 2 Stunden am Wasserbade erwärmt. Nach dem Abfiltriren vom Kochsalze fielen bei langsamem Abdunsten des Alkohols weissglänzende, massive, schiefe Prismen aus, die zu Drusen gruppirt waren und unebene Flächen zeigten. Sie verwitterten bald unter dem Exsiccator. Beim Veraschen hinterliess die Substanz einen Rückstand von Natriumcarbonat, es lag somit ein Natronsalz vor, und zwar, wie die Analyse der Substanz zeigte, das der β-Benzoylpicolinketoximsäure.

0·1963 *g* Substanz gaben 0·4227 *g* Kohlensäure und 0·0728 *g* Wasser.

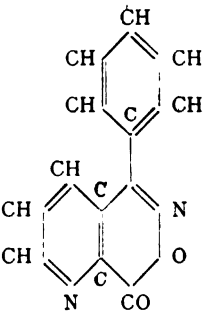
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5CNOHC_5H_3NCO_2Na$
C.....	58·72	59·09
H.....	4·12	3·40

Beim Ansäuern der concentrirten Lösung dieses Natronsalzes entstand nicht das freie Oxim der Säure, sondern ein anhydridartiger Körper, den ich auch bei nachstehend beschriebener Darstellungsart des Oxims der Säure erhielt. Es wurden 2 *g* der Carbonsäure mit 3·5 *g* salzsaurem Hydroxylamin und 12 *g* Ätzkali und circa 100 cm^3 Wasser bei gelinder Wärme durch

Digitized by Google

6 Stunden digerirt, hierauf 2 Tage stehen gelassen, mit verdünnter Salzsäure versetzt und eingedampft. Es fielen rosettenförmige Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie sehr schwer löslich sind, bei 187° Sinterung und 193° Verflüssigung bei schwacher Gasentwicklung zeigten. Aus der Mutterlauge fielen glänzende Schuppen von demselben Schmelzpunkte. Die Analyse der Substanz zeigte, dass, wie zu erwarten war, ein Oximanhydrid der β-Benzoylpicolinsäure entstanden war. Es bilden nämlich die benachbarten $=N.OH$- und COOH-Gruppen unter Wasserabspaltung einen Ring, ein Fall, der bereits von Gabriel[1] bei der Oxymirung der Acetophenoncarbonsäure und von Hantzsch und Miolati[2] und später von Thorp[3] bei der Oximirung der Benzoylbenzoësäure — unter analogen Bedingungen — beobachtet wurde. Die von mir erhaltene Substanz könnte man als Phenylpyridyl-β-Ketoxim-α-Carbonsäureanhydrid oder als Phenylpyridorthooxazinon bezeichnen nach der folgenden Constitutionsformel:



Diese Formel liefert zugleich Aufschluss über die Configuration des intermediär entstandenen Oxims. Es muss nämlich angenommen werden, dass die OH-Gruppe dem Pyridinkern zunächst liegt.

Die Analyse hatte folgendes Ergebniss:

I. 0·2405 *g* Substanz gaben 0·6126 *g* Kohlensäure und 0·0842 *g* Wasser.

---

[1] Berl. Ber., XVI, 1992.

[2] Zeitschr. für phys. Chemie, XI, 747.

[3] Berl. Ber., XXIV, 1261 und 1795.

Digitized by Google

II. 0·1936 *g* Substanz gaben bei 23° C. und $B = 744$ *mm* 22·1 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2$
	I	II	
C	69·46	—	69·64
H	3·88	—	3·57
N	—	12·58	12·50

Das Chlorhydrat dieser Substanz stellt eine dickflüssige, zähe Masse dar, die nur sehr langsam nach tagelangem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrte. Ihre leichte Zersetzbarkeit durch Wasser machte eine Analyse unmöglich.

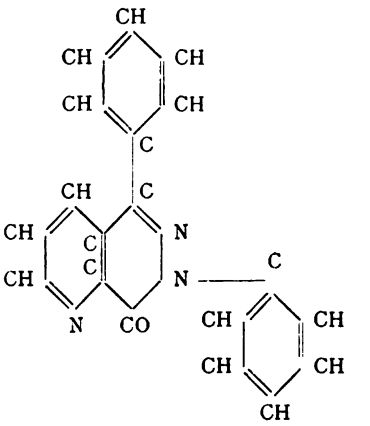
Behandlung der β-Benzoylpicolinsäure mit Phenylhydrazin.

2 *g* Säure wurden in Alkohol gelöst und mit Phenylhydrazin 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde die klare Lösung in Wasser gegossen, wo sich sofort ein Niederschlag von gelben Krystallen abschied, deren Schmelzpunkt bei 233—235° lag. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sich der Schmelzpunkt nicht wesentlich änderte.

Die Substanz stellt glänzende, schwach gelbgefärbte Täfelchen von ziemlicher Dicke dar, ist in Wasser ganz unlöslich und wird auch von siedendem Alkohol ziemlich schwer aufgenommen. In Natriumcarbonat ist sie unlöslich, was darauf hindeutet, dass hier, wie vorausgesetzt werden musste, keine Säure vorliegt, sondern ein anhydridartiger Körper (Lactazam), dessen Carboxylgruppe nicht mehr intact ist. In der That hat die Nähe der Carboxylgruppe und des Phenylhydrazinrestes eine Ringschliessung unter Wasserabspaltung verursacht, wie aus der Analyse der Substanz deutlich hervorgeht. Eine solche innere Anhydridbildung ist auch bei der Darstellung des Benzoylbenzoësäurehydrazons von Roser[1] beobachtet worden. Die Constitution, die dem Anhydrid des β-Benzoylpicolinsäurehydrazons zukommt, muss folgende sein:

[1] Berl. Ber. XVIII, 805.

Digitized by Google



In Analogie mit dem von Gabriel[1] eingeführten Namen Phtalazon könnte man diesen Körper mit 1*n*-Phenyl-3-Phenyl-chinolinazon bezeichnen.[2]

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

I. 0·2023 *g* Substanz gaben 0·5643 *g* Kohlensäure und 0·0766 *g* Wasser.

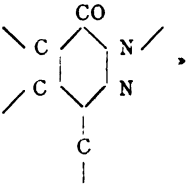
II. 0·1847 *g* Substanz gaben bei 25° C. und $B = 740\,mm$ 24·1 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{13}N_3O$
	I	II	
C	76·07	—	76·25
H	4·20	—	4·34
N	—	14·15	14·04

[1] Berl. Ber., XXVI, 524.

[2] Nachdem der zwei Stickstoffe enthaltende Ring im Namen »Phtalazon« durch »Azon« bezeichnet wird, so lässt sich der in analoger Weise von der Chinolinsäure derivirende Körper als »Chinolinazon« ansprechen. Die auffällige Zweideutigkeit des Namens findet ihre Erklärung in dem Umstande, dass die Bezeichnung »Chinolinsäure« für αβ-Pyridindicarbonsäure nur vom genetischen Standpunkte ihre Berechtigung hat. Nennt man hingegen den Kern



»Pyridazon« (Liebermann, Berl. Ber., XXVI, 531), so hiesse die neue Substanz »1-Phenyl-3-Phenylpyridopyridazon«.

Digitized by Google

Die Substanz gibt mit concentrirter Salzsäure behandelt, in der sie sich mit Leichtigkeit löst, eine Salzsäureverbindung, die in gelben, dünnen Nadeln krystallisirt; das salpetersaure Salz stellt flache Blättchen dar, die radiär gelagert sind.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Anhang.

Ich habe Herrn Dr. M. Freund veranlasst, mit dem von Goldschmiedt und Strache dargestellten Cinchomeronsäureanhydrid eine analoge Versuchsreihe auszuführen, wie die im Vorstehenden von Jeiteles mitgetheilte. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen, doch sei vorläufig mitgetheilt, dass auch in diesem Falle die Condensation mit Benzol, unter dem Einflusse von Aluminiumchlorid erfolgt.

Die entstehende Ketonsäure ist α-Benzoylpicolinsäure, die für sich erhitzt kein Kohlendioxyd abspaltet. Destillirt man sie mit Kalk, so erhält man dasselbe Phenylpyridylketon, welches auch aus dem Condensationsproduct des Chinolinsäureanhydrids beim Erhitzen für sich entsteht. Herr Dr. Freund wird demnächst ausführlich über diesen Gegenstand berichten.

Goldschmiedt.

Digitized by Google

Zur Kenntniss der Arachinsäure

von

Max Baczewski.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Gelegentlich der Untersuchung der Samen von *Nephelium lappaceum*[1] war aus dem in denselben enthaltenen Fette Arachinsäure gewonnen worden, und unternahm ich es, auf Herrn Prof. G. Goldschmiedt's Veranlassung, Derivate dieser noch wenig studirten Säure darzustellen. Gössmann, der Entdecker derselben, beschreibt diese sowie ihren Äthylester,[2] dann einige Salze, das Amid und ein Glycerid;[3] Berthelot stellte die übrigen Glyceride dar,[4] Caldwell den Methylester,[5] Tassinari eine Nitro-, die zugehörige Amidosäure und das Arachylchlorür nebst dem Arachinacetanhydrid.[6] Fileti und Ponzio wiederholten die Darstellung des Amids,[7] und Schweizer wies endlich die normale Structur der Arachinsäure nach, indem er sie aus Octodecylacetessigester durch Verseifen mit Kali darstellte.[8]

Behufs Darstellung der Säure in grösserer Menge wurde der gemahlene Samen mit Äther extrahirt und das Extract zur Entfernung der flüssigen Glyceride über einem Büchner'schen

---

1 Monatshefte, 16 (1895), S. 866.

2 Annalen der Chemie, 89, S. 1.

3 Ebenda, 97, S. 265.

4 Annales de chimie, [3], 47, 355.

5 Annalen der Chemie, 101, S. 97.

6 Berliner Berichte, 11, S. 2031; Gazetta chimica, 8 (1879), S. 306.

7 Journal für prakt. Chemie, 48, S. 330.

8 Jahresberichte, 1884, S. 1193.

Digitized by Google

Nutschenfilter abgesaugt, der Rückstand mit kaltem Weingeist verrieben und wieder aufs Filter gebracht. 600 *g* des so präparirten Fettes wurden mit 500 *cm*³ vierprocentiger Kalilauge in einem Kupferkessel verseift, der klare Seifenleim mit Schwefelsäure zersetzt und die ausgeschiedenen Fettsäuren zweimal mit schwefelsäurehältigem, dann mit reinem Wasser umgeschmolzen. Bei dem nun folgenden oftmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol wurde beobachtet, dass der Schmelzpunkt der Säure nicht über etwa 68° gebracht werden konnte. Änderung der Concentration der Lösung und der Stärke des Lösungsmittels — es wurde anfangs mit 90-, dann mit 70%igem Alkohol gearbeitet — hatten nicht den gewünschten Erfolg. Trotz des niedrigen Schmelzpunktes gab die Substanz sowohl bei der Titration mit Kalilauge, als auch bei der Analyse des Barytsalzes die von der Arachinsäure verlangten Zahlen.

3·1250 *g* Substanz brauchen zur Neutralisation 0·56161 *g* KOH.

Dem entspricht das Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{40}O_2$
312·1	312

0·2908 *g* bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0·0885 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_{20}H_{39}O_2)_2$
Ba	17·89	18·05

Der Grund des niedrigen Schmelzpunktes dürfte darin liegen, dass der Alkohol eine partielle Esterification bewirkt hat, worauf schon Scheven und Gössmann aufmerksam gemacht haben;[1] allerdings wäre die gebildete Menge Esters so gering, dass sie analytisch nicht nachweisbar ist. Ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Petroleumäther erhöhte den

[1] Annalen der Chemie, 97, S. 257.

Digitized by Google

Schmelzpunkt auf 75°, wie er noch in den neueren Handbüchern angegeben ist.[1] Tassinari gibt ihn in seiner vorhin citirten Arbeit zu 76° an. Um in dieser Richtung eine Entscheidung zu treffen, wurde wiederholt aus Petroleumäther bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt und dieser schliesslich zu 77° gefunden. Diese Zahl fügt sich gut in die homologe Reihe der Fettsäuren ein, denn nach Saytzew[2] liegt der Schmelzpunkt der Stearinsäure bei 71—75·5°, nach Talanzew[3] der der Behensäure bei 83—84°.

α-Bromarachinsäure.

Die Darstellung geschah nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode,[4] indem die mit amorphem Phosphor gemischte Säure mit trockenem Brom zusammengebracht wurde. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Broms wurde in Wasser gegossen und die ausgeschiedene Substanz mit Wasser decantirt. Um die letzten Reste Broms zu entfernen, wurde die Säure in verdünntem Alkali gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Diese Methode erwies sich jedoch als unbrauchbar, da selbst bei geringem Erwärmen mit Alkali ein Theil der bromirten Säure in Oxysäure umgewandelt wird. Hingegen gelang es, durch Anwendung geringer Mengen von schwefeliger Säure die letzten Reste des Broms zu entfernen und ein rein weisses Bromproduct zu erhalten, welches nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Petroläther constant bei 62—64° schmolz. Diese Substanz stellt rein weisse, seidig glänzende Kryställchen dar, welche sich in Alkohol, Äther, Petroläther und Chloroform leicht lösen. Die Ausbeute war quantitativ.

I. 0·2432 *g* Substanz lieferten 0·2181 *g* H_2O und 0·5456 *g* CO_2.

II. 0·2709 *g* Substanz ergaben bei der Brombestimmung 0·1290 *g* AgBr.

---

[1] Meyer und Jacobson, Lehrbuch der anorgan. Chemie, 1, S. 312.

[2] Journal der russischen chem. Gesellschaft, 17, S. 425.

[3] Journal für prakt. Chemie, 50, S. 71.

[4] Berliner Berichte, 14, S. 891; 21, S. 1726, 1904; 20, 2026. — Annalen der Chemie, 242, S. 141.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{20}H_{39}BrO_2$
C	61·18	—	61·38
H	9·96	—	9·97
Br	—	20·26	20·46

α-Bromarachinsäureäthylester. In eine Lösung von 10 *g* der Säure in absolutem Alkohol wurde unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet, die Reactionsmasse, gleichfalls unter Kühlung, in Wasser gegossen und das sich Ausscheidende abgesaugt. Das trübe Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt und das so in Lösung Gegangene mit der Hauptfraction vereinigt. Der Schmelzpunkt der aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Substanz lag bei 33° und erhöhte sich nach dreimaligen Umkrystallisiren aus Alkohol auf 37—39°. Der Ester ist in Äther, Petroleumäther und Chloroform sehr leicht löslich.

0·2814 *g* Substanz gaben 0·2597 *g* H_2O und 0·6471 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{43}BrO_2$
C	62·72	63·00
H	10·25	10·26

α-Bromarachinsäuremethylester. Zur Esterification wurden 3 *g* Säure in absolutem Methylalkohol gelöst und in analoger Weise behandelt, wie dies behufs Darstellung des Äthylesters geschehen war. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 33—35° und erhöhte sich auch nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Methylalkohol nicht. Dieser Ester besteht aus zarten, schon dem freien Auge sichtbaren Krystallnadeln, welche sich bezüglich der Löslichkeit dem Äthylester ähnlich verhalten.

0·2279 *g* Substanz lieferten 0·2072 *g* H_2O und 0·5190 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{41}BrO_2$
C	62·11	62·22
H	10·10	10·12

Digitized by Google

Natriumsalz. Die alkoholische Lösung der Säure wurde mit dreifach normaler Natronlauge neutralisirt, das ausgefallene Natriumsalz abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt; es bildet weisse Krystallnadeln und gibt mit Wasser eine seifenartige Emulsion.

1·4080 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·1872 *g* Na_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{38}BrO_2Na$
Na	5·69	5·56

Kalksalz. Es wurde durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium in alkoholischer Lösung als weisses, krystallinisches, in Alkohol lösliches Pulver erhalten, welches beim Erhitzen auf 100° zu einer durchscheinenden Masse sintert.

0·4084 *g* der getrockneten Substanz gaben 0·0698 *g* $CaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{38}BrO_2)_2Ca$
Ca.....	5·02	5·07

Kupfersalz. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit neutraler alkoholischer Kupferacetatlösung fiel ein lichtblauer, flockiger Niederschlag. Das α-bromarachinsaure Kupfer ist in Alkohol schwer löslich, lufttrocken hellblau, bei 100° getrocknet grasgrün gefärbt.

1·6900 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·1650 *g* CuO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Cu(C_{20}H_{38}BrO_2)_2$
Cu	7·79	7·47

Silbersalz. Die Säure wurde in Alkohol gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt. Es fiel alsbald ein gelblicher pulveriger Niederschlag,

Digitized by Google

der in Alkohol sehr schwer löslich ist. Das α-bromarachinsaure Silber zeigt im Aussehen einige Ähnlichkeit mit Bromsilber und wird, entgegengesetzt dem arachinsauren Silber, durch Sonnenlicht bald verändert.

0·5430 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2031 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{38}BrO_2Ag$
Ag	21·48	21·69

α-Jodarachinsäure. 2 *g* Bromarachinsäure wurden mit 1 *g* Jodkalium, beide in alkoholischer Lösung, fünf Stunden gekocht, wobei Ausscheidung von Bromkalium auftrat. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand unter Umrühren in Wasser gegossen und das Ausgeschiedene abfiltrirt. Es wurde so lange gewaschen, bis im Filtrate die Halogenreaction verschwunden war, dann abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so weisse Kryställchen, welche sich unter dem Mikroskope als Prismen darstellen und die bei 70° schmelzen.

0·3440 *g* Substanz lieferten 0·1818 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{39}JO_2$
J	28·55	28·91

Das aus α-Jodarachinsäure dargestellte Silbersalz bildet ein schwefelgelbes Pulver, das am Sonnenlicht nicht verfärbt wird.

Einwirkung von Brom auf Arachinsäure im geschlossenen Rohr.

Ein Gemenge aus Arachinsäure, Brom und Wasser blieb, fünf Stunden auf 140—150° erhitzt, unverändert. Nach zehnstündigem Erhitzen auf 170° war das freie Brom verschwunden; die Reactionsmasse wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die ersten Ausscheidungen als unveränderte Arachinsäure erkannt wurden. Aus den Mutter-

Digitized by Google

laugen schieden sich nach längerem Stehen braune Schmieren aus. In diesen ist Brom qualitativ nachweisbar, und enthalten dieselben eine ungesättigte Säure, da Brom addirt und alkalische Permanganatlösung in der Kälte momentan reducirt wird.[1] Arachinsäure verhält sich demnach gegen Brom im Einschmelzrohr ähnlich wie nach Krafft und Beddies[2] die anderen höheren Fettsäuren.

α-Oxyarachinsäure.

Um eine gegebene Menge α-Bromarachinsäure in Oxysäure zu verwandeln, wurde erstere in Alkohol gelöst und mit concentrirter alkoholischer Natronlauge 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Zur Constatirung, ob Umsetzung erfolgt sei, wurde eine Probe des Reactionsgemisches in Calciumnitratlösung gegossen, filtrirt und das Filtrat auf Brom geprüft. Da diese Probe positiv ausfiel, wurde der ganze Kolbeninhalt erkalten lassen, das Ausgeschiedene abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Nach mehrmaligem Umschmelzen mit Wasser — die erstenmale unter Schwefelsäurezusatz — wurde aus Chloroform wiederholt umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt 91—92° erreicht war, der durch weiteres Umkrystallisiren sich nicht mehr erhöhen liess. Gelegentlich einer zweiten Darstellung der Oxysäure ergaben sich aus den Mutterlaugen des Natriumsalzes, nach dem Ansäuern, Säurefractionen von dem auffallend niedrigen Schmelzpunkte 59—60°. Nach einer Angabe von Benedikt[3] ist es wahrscheinlich, dass bei dem vorhergegangenen Kochen mit Alkohol, trotz der Gegenwart von Ätznatron, Esterbildung stattgefunden hat.

Diese Partien wurden mit wässeriger Natronlauge verseift und dann wieder die Säure abgeschieden. Aus Chloroform umkrystallisirt schmolz sie bereits bei 81—86°. Im ferneren Verlaufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass ein Gemisch gleicher Theile Benzol und Petroläther, wie dies Hell und

[1] Baeyer, Annalen der Chemie, 245, S. 148.

[2] Berliner Berichte, 25, S. 482.

[3] Analyse der Fette und Wachsarten, 2. Aufl., S. 44.

Digitized by Google

Sadomsky[1] zum Umkrystallisiren der α-Oxystearinsäure anwendeten, auch im vorliegenden Falle mit Vortheil benützt werden könne; und mit diesem Lösungsmittel konnten auch diese Fractionen auf die Schmelztemperatur 91—92° gebracht werden. α-Oxyarachinsäure stellt im reinen Zustande äusserst zarte, lebhaft seidenglänzende Krystallblättchen dar, die sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, leicht lösen.

0·2052 *g* Substanz gaben 0·2237 *g* H_2O und 0·5493 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{40}O_3$
C	73·00	73·17
H	12·11	12·19

α-Oxyarachinsäureäthylester. Zur Darstellung dieses Esters wurde zuerst unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure eingeleitet, dann eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt, hierauf wieder in der Kälte Salzsäuregas eingeleitet und schliesslich das Reactionsgemisch in Wasser gegossen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde der Schmelzpunkt 62—66° beobachtet, der auch bei weiterem Umkrystallisiren constant blieb. Die Analyse und die Äthoxylbestimmung nach Zeisel zeigte, dass Esterification erfolgt war.

I. 0·1854 *g* Substanz gaben 0·2040 *g* H_2O und 0·4988 *g* CO_2.
II. 0·4813 *g* Substanz lieferten 0·3093 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{44}O_3$
	I	II	
C	73·77	—	74·15
H	12·22	—	12·35
OC_2H_5 ...	—	12·39	12·64

[1] Berliner Berichte, 24, 2, S. 2391.

Digitized by Google

Der α-Oxyarachinsäureäthylester bildet mikroskopische, zu Büscheln und Drusen angeordnete Nadeln und löst sich in Alkohol, Äther, Petroleumäther und Chloroform.

α-Oxyarachinsäuremethylester. Bei der Darstellung desselben wurde wie bei der analogen Äthylverbindung verfahren. Er zeigte zuerst den Schmelzpunkt 56—60°, der sich beim Umkrystallisiren auf 62—64° erhöhte. Der Körper bildet feine weisse Nadeln, die sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösen.

0·4410 *g* Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·2979 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{42}O_3$
OCH_3	8·92	9·06

Natriumsalz. Seine Darstellung erfolgte in ähnlicher Weise wie die des α-bromarachinsauren Natriums. Es bildet feine alkohollösliche Nadeln.

0·2882 *g* Substanz gaben 0·0599 *g* Na_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{39}O_3Na$
Na	6·73	6·57

Barytsalz. Die alkoholische Lösung von oxyarachinsaurem Natrium gab beim Versetzen mit alkoholischer Baryumacetatlösung einen flockigen, in viel Alkohol löslichen Niederschlag.

0·3342 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·0977 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{39}O_3)_2Ba$
Ba	17·19	17·31

Digitized by Google

α-Äthoxyarachinsäure.

Da bisher noch keine Angabe über ein Äthoxysubstitutionsproduct einer höheren Fettsäure vorlag, so schien es nicht ohne Interesse, einen Versuch zur Darstellung eines solchen vorzunehmen. 8 *g* Bromarachinsäure (1 Molekül) wurden in absolutem Alkohol gelöst, mit 0·9 *g* Natrium (2 Atome) fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann der Alkohol abdestillirt, die Flüssigkeit in salzsäurehältiges Wasser gegossen und das Ausgeschiedene aufs Filter gebracht. Weil das Absaugen schlecht vonstatten ging, wurde in Natronlauge gelöst, die Säure mittelst Schwefelsäure abgeschieden, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Äthers schmolz die Substanz bei 45—49°. Sie war in den für Fettkörper anwendbaren Solventien löslich, schied sich aus einer verdünnten Lösung in Eisessig in Form feiner, bei 53—56° constant schmelzender Nädelchen aus und ergab bei der Analyse die von der Äthoxyarachinsäure verlangten Zahlen.

0·2399 *g* Substanz lieferten 0·2661 *g* H_2O und 0·6525 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{44}O_3$
C	74·18	74·15
H	12·32	12·35

α-Äthoxyarachinsäureäthylester. Abweichend von dem gewöhnlichen Verfahren wurde dieser nicht aus Säure dargestellt, sondern indem auf ein Molekül α-Bromarachinsäureäthylester ein Molekül Natriumäthylat in alkoholischer Lösung einwirken gelassen wurde. Es wurde fünf Stunden gekocht und im Übrigen analog wie bei der α-Äthoxyarachinsäure verfahren und resultirte eine durchscheinende hornartige Masse vom Schmelzpunkt 35—37°; aus Alkohol fiel sie in Form von äusserst feinen, kurzen Nadeln. Behufs Vorbereitung zur Analyse wurde sie im Wasserstoffstrome bei 100° zur Gewichtsconstanz gebracht.

Digitized by Google

0·2525 *g* Substanz lieferten 0·2839 *g* H_2O und 0·6951 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{48}O_3$
C	75·08	75·00
H	12·49	12·50

Natriumsalz. Eine alkoholische Lösung der Säure wurde mit Natronlauge neutralisirt und das ausgefallene krystallinische Salz aus Alkohol umkrystallisirt.

0·4718 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0892 *g* Na_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{43}NaO_3$
Na	6·13	6·08

Barytsalz. Die mit Ammoniak neutralisirte alkoholische Lösung der Säure gab mit Chlorbaryumlösung einen amorphen Niederschlag, der sich in Alkohol schwer löst.

0·4673 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·1150 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_{22}H_{43}O_3)_2$
Ba	16·26	16·17

Bleisalz. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des α-äthoxyarachinsauren Natriums mit neutraler alkoholischer Bleiacetatlösung fiel ein blendend weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag. Das Bleisalz ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt beim Erwärmen allmälig zu einer klaren Flüssigkeit.

0·2190 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0757 *g* $PbSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Pb(C_{22}H_{43}O_3)_2$
Pb	23·63	22·60

Digitized by Google

α-Amidoarachinsäure.

Der Plan, diese Säure durch Reduction von α-Nitroarachinsäure zu erhalten, scheiterte an der Erfolglosigkeit der Versuche zur Erlangung der letzteren. α-Bromarachinsäureäthylester und Silbernitrit, beide in alkoholischer Lösung, wirken in der Kälte aufeinander nicht ein, und schon bei mässigem Erwärmen entwickeln sich braune Dämpfe.

Endlich wurde α-Bromarachinsäure mit einem Überschuss von concentrirtem alkoholischem Ammoniak sechs Stunden im Einschlussrohr auf 140° erhitzt. Der harte gelbliche Rohrinhalt wurde zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks und Alkohols am Wasserbade erhitzt, dann mit heissem Wasser verrieben und abgesaugt.

Von den gebräuchlichen Lösungsmitteln erwiesen sich alle bis auf Eisessig als ungeeignet. Aus diesem krystallisirt die Substanz in kleinen Blättchen, welche in heissem Alkohol sehr schwer löslich sind, leichter in heissem Eisessig, nicht hingegen in Äther, Petroleumäther, Benzol und Chloroform, sowie in concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen bräunt sie sich und schmilzt bei 212—214° unter Gasentwicklung; der Rückstand im Capillarrörchen wird schon bei 40° flüssig.

I. 0·2002 *g* Substanz gaben 0·2237 *g* H_2O und 0·5344 *g* CO_2.
II. 0·2379 *g* Substanz lieferten 9·2 cm^3 feuchten Stickstoff gemessen bei 19° C. und 748 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{11}NO_2$
	I	II	
C	72·80	—	73·39
H	12·41	—	12·53
N	—	4·37	4·28

Wie aus obigen Angaben ersichtlich, ist die in Rede stehende Amidoarachinsäure nicht identisch mit der von Tassinari[1] durch Reduction einer durch directes Nitriren von

[1] Gazettachimica, 8 (1878), p. 306; Berliner Berichte, Ref. 11, 2, 2031.

Digitized by Google

Arachinsäure erhaltenen Nitroarachinsäure hervorgegangenen Amidoarachinsäure, welche bei 59° schmilzt.

α-Amidoarachinsäure gibt keine Verbindungen mit Säuren, wohl aber konnten Salze dargestellt werden, in denen sie selbst als Säure fungirt, während Tassinari's Amidosäure keine solchen Salze gibt.

Natriumsalz. Wegen der Löslichkeitsverhältnisse der Säure wurde es durch Auflösen derselben in starker alkoholischer Natronlauge dargestellt; es bildet ein weisses, krystallinisches, in Alkohol schwer lösliches Pulver.

0·3946 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0801 *g* Na_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{40}NO_2Na$
Na	6·58	6·59

Kalksalz. Es fiel beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit alkoholischem Chlorcalcium als amorpher Niederschlag aus.

0·2781 *g* Substanz gaben 0·0531 *g* $CaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_{20}H_{40}NO_2)_2$
Ca	5·61	5·78

α-Anilidoarachinsäure und α-Anilidoarachinsäureanilid.

α-Bromarachinsäure wurde mit einem Überschuss von Anilin sieben Stunden im Ölbade auf 180° erhitzt. Das schwarzbraune Reactionsgemisch wurde in salpetersäurehältiges Wasser gegossen, das Ausgeschiedene abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Hiebei waren relativ bedeutende Mengen dunklen Harzes sehr störend, umsomehr als sie in Alkohol etwa in demselben Masse löslich sind, wie die Substanz und daher letztere durch einfaches Umkrystallisiren nicht zu reinigen ist. Besser gelang dies, indem nach dem

Digitized by Google

Lösen in heissem Alkohol der Flüssigkeit so viel heisses Wasser zugesetzt wurde, dass die Flüssigkeit in der Wärme eben noch klar blieb. Bei geringer Abkühlung schied sich zuerst Harz aus, welches abfiltrirt wurde. Weitere Abkühlung bewirkte eine weniger gefärbte Ausscheidung, welche durch öftere Wiederholung des oben beschriebenen Verfahrens gereinigt wurde. Die so gewonnene Substanz schmolz bei 82°, bildete weisse amorphe Körnchen, löste sich leicht in Alkohol, Benzol, Petroleumäther, Chloroform und Eisessig, hingegen nicht in Alkali. Letztere Eigenschaft legte die Vermuthung nahe, dass α-Anilidoarachinsäureanilid vorliege, was auch die Analyse bestätigte.

I. 0·1739 *g* Substanz gaben 0·1662 *g* H_2O und 0·5090 *g* CO_2.
II. 0·2322 *g* Substanz lieferten 12·2 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 21° C. und 744 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{32}H_{50}N_2O$
	I	II	
C	79·82	—	80·33
H	10·61	—	10·46
N	—	5·85	5·86

Ein anderes Resultat lieferte die Behandlung der Bromarachinsäure mit frisch destillirtem Anilin bei 140°. Anfangs war die Säure im Anilin gelöst, nach 10 Minuten langem Erwärmen wurde der Kolbeninhalt breiig. Eine kleine Probe wurde in Wasser gegossen; im Filtrat war bereits Bromwasserstoff deutlich nachweisbar. Zur Vervollständigung der Reaction wurde mit dem Erhitzen noch zwei Stunden fortgefahren. Das hellgelbe Reactionsgemisch wurde in Wasser gegossen, das mit Salpetersäure versetzt war. Die entstandene Ausscheidung wurde auf ein Filter gebracht, erwies sich nach sorgfältigem Waschen als halogenfrei und schmolz bei circa 130°. Die Substanz war kaum gefärbt, frei von harzigen Beimengungen und konnte schon nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol auf den constant bleibenden Schmelzpunkt von 138—139° gebracht werden. α-Anilidoarachinsäure löst sich schwer in

Digitized by Google

Alkohol, leicht in Benzol, Äther, Eisessig und Chloroform, nicht aber in Petroleumäther.

Die Schwerlöslichkeit in Alkohol und die Unlöslichkeit in Petroleumäther unterscheiden sie scharf von ihrem Anilid. In den alkoholischen Mutterlaugen wurde wieder letzteres angetroffen. Als aber bei einem letzten Versuche nur eine Stunde lang auf 140° erwärmt wurde, war die ganze angewandte Bromarachinsäure in Anilidosäure übergeführt worden und konnte kein Anilidoarachinsäureanilid nachgewiesen werden.

I. 0·2155 *g* Substanz gaben 0·2249 *g* H_2O und 0·6090 *g* CO_2.
II. 0·3093 *g* Substanz lieferten 10·2 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 22° C. und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{26}H_{45}NO_2$
	I	II	
C	77·08	—	77·42
H	11·59	—	11·17
N	—	3·70	3·47

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, dass kürzeres Erhitzen auf niedrigere Temperatur geeigneter zur Darstellung der α-Anilidoarachinsäure ist als das von Hell und Sadomsky[1] bei der α-Anilidostearinsäure angewendete 6—8 stündige Erhitzen auf 180°, welches ja nach der Angabe obiger Autoren auch in dem von ihnen bearbeiteten Falle reichliche Bildung stickstoffreicher harziger Nebenproducte bewirkte. Der höhere Stickstoffgehalt derselben dürfte, nach den bei der Arachinsäure gemachten Erfahrungen zu schliessen, von einem Gehalte an α-Anilidostearinsäureanilid herrühren.

α-Cyanarachinsäure, Octodecylmalonaminsäure und Octodecylmalonsäure.

Eine alkoholische Lösung von α-Bromarachinsäureäthylester wurde mit einem Überschuss von Cyankalium, das in wenig Wasser gelöst war, versetzt und fünf Tage am Rück-

[1] Berliner Berichte, 24, 2. S. 2395.

Digitized by Google

flusskühler gekocht. Das Reactionsgemisch färbte sich hiebei weingelb. Der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen, dem etwas Salzsäure zugesetzt war. Nach dem Absaugen der entstandenen gelatinösen Ausscheidung wurde diese mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und erreichte den constant bleibenden Schmelzpunkt von 88°. Über diesen erhitzt, tritt bei 170° Gasentwicklung ein, welche bei 218° beendigt ist. Der Rückstand im Capillarröhrchen schmolz bei 44°. Vorstehende Eigenschaften, sowie das im Folgenden zu besprechende Verhalten beim Kochen mit Kali sprechen dafür, dass die in Rede stehende Substanz, ein weisses krystallinisches Pulver, als α-Cyanarachinsäure anzusehen ist. Die alkoholische Lösung derselben entwickelte beim Kochen mit überschüssigem Kalihydrat Ammoniak. Nach viertägiger Dauer wurde die Reaction unterbrochen, der Alkohol grösstentheils abdestillirt, der Rückstand in angesäuertes Wasser gegossen, scharf abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Letzteres geschah zu dem Zwecke, die Substanz zu der Behandlung mit Äther vorzubereiten, welche eine Trennung der Octodecylmalonaminsäure von Octodecylmalonsäure bewirken soll — ein Verfahren, welches sich auf die Schwerlöslichkeit der Aminsäuren in Äther gründet und das Hell und Sadowsky[1] für die entsprechenden Derivate der Stearinsäure mit Erfolg anwendeten. Der in Äther ungelöst gebliebene Theil schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 126°. Gleichzeitig mit dem Schmelzen trat Gasentwicklung ein, die bis 150° anhielt. Der Rückstand im Capillarröhrchen schmolz bei 100°, während der Schmelzpunkt des reinen Arachinamids bei 108° liegt. Dies, sowie die Analyse zeigen, dass Octodecylmalonaminsäure, $C_{18}H_{37}CH\begin{cases}CONH_2\\COOH\end{cases}$, vorliegt.

I. 0·1889 *g* Substanz gaben 0·1930 *g* H_2O und 0·4913 *g* CO_2.

II. 0·2460 *g* Substanz lieferten 9·1 *cm*³ feuchten Stickstoff gemessen bei 22° C. und 737·5 *mm* Barometerstand.

[1] Berliner Berichte, 24, 2, S. 2778.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{41}NO_3$
	I	II	
C.....	70·94	—	70·98
H	11·35	—	11·55
N	—	4·05	3·94

Kalksalz. Die alkoholische Lösung der Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit alkoholischer Chlorcalciumlösung gefällt. Das Kalksalz ist amorph.

0·2240 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0395 *g* $CaSO_4$

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_{21}H_{40}NO_3)_2$
Ca.....	5·18	5·34

Zur Gewinnung der Octodecylmalonsäure wurde von der ätherischen Lösung, welche neben dieser auch Octodecylmalonaminsäure enthielt, der Äther abdestillirt und der Rückstand sieben Tage mit alkoholischem Kali gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde mit Schwefelsäure die Säure abgeschieden, mehrmals mit Wasser ausgekocht, wobei sie nicht schmolz, wohl aber erweicht, und aus Eisessig umkrystallisirt. Beim Behandeln mit Petroläther ging eine Substanz in Lösung, deren Schmelzpunkt zwischen 70 und 80° lag. Reine Octodecylmalonsäure, $C_{18}H_{37}CH\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, ist in Petroläther fast unlöslich. Sie bildet weisse krystallinische Körnchen, die bei 109—110° schmelzen und von 124—170° Kohlensäure entwickeln, unter Hinterlassung eines bei 73° schmelzenden Rückstandes. Reinste Arachinsäure schmilzt bei 77°.

0·2241 *g* Substanz gaben 0·2361 *g* H_2O und 0·5822 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{40}O_4$
C.....	70·85	70·78
H.....	11·70	11·23

Digitized by Google

Arachinamid.

Da die zwei über den Schmelzpunkt desselben vorliegenden Angaben von Scheven und Gössmann[1] einerseits, von Fileti und Ponzio[2] anderseits um 10° differiren, so wurde es nochmals, und zwar nach der bei anderen höheren Fettsäuren bewährten Methode von Krafft und Stauffer[3] dargestellt. Die fein zerriebene reine Arachinsäure wurde mit der molecularen Menge Phosphorpentachlorid gemengt, die Mischung auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erwärmt und nach dem Abkühlen in gekühltes, concentrirtes, wässeriges Ammoniak gegossen, wobei fleissig gerührt wurde.

Unter heftigem Zischen schied sich das weisse Amid ab, welches abgesaugt wurde. Der Schmelzpunkt wurde nach fünfmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 108° gefunden, was mit der Beobachtung von Fileti und Ponzio übereinstimmt. Das Amid bildet feine, weisse, glänzende Krystallnadeln. Die Löslichkeitsverhältnisse derselben betreffend, wurden die Angaben von Fileti und Ponzio bestätigt gefunden.

I. 0·2207 *g* Substanz lieferten 0·2581 *g* H_2O und 0·6204 *g* CO_2.

II. 0·2699 *g* Substanz gaben 10·6 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 22° C. und 740·5 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{41}NO$
	I	II	
C	76·56	—	77·17
H	13·44	—	13·18
N	—	4·33	4·49

Arachinsäureanilid.

Angeregt durch eine auf die Darstellung des Valeranilids bezügliche Notiz von Spiszichino und Conti[4] wurde

[1] Annalen der Chemie, 97, S. 257.

[2] Journal für praktische Chemie, 48, S. 330.

[3] Berliner Berichte, 15, 1, S. 1728.

[4] Chemisches Centralblatt, 1896, S. 37.

Digitized by Google

versucht, das Arachinsäureanilid durch Einwirkung von Anilin und Phosphortrichlorid auf Arachinsäure zu erhalten. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser bis zum Ausbleiben der Salzsäurereaction gewaschen und aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkte von 97—100° umkrystallisirt. Es bildete ein gelbliches, mikrokrystallinisches Pulver, gab jedoch bei drei Analysen derart differirende Zahlen, dass es nicht als homogene Substanz angesehen werden kann.

Siebenstündiges Erhitzen von Arachinsäure und Anilin auf 200° lieferte das gewünschte Product. Das Reactionsgemisch wurde mit Wasser verrieben, das überschüssige Anilin durch Salzsäure entfernt und die schwärzliche Substanz aus Alkohol umkrystallisirt. Die dunkle Lösung wurde durch Thierkohle entfärbt. Das Anilid fiel in Gestalt schöner, langer, verfilzter, rein weisser Nadeln, die sich in Äther, Petroleumäther, Benzol, Chloroform und Aceton lösen und bei 96° schmelzen.

I. 0·2023 *g* Substanz gaben 0·2152 *g* H_2O und 0·5955 *g* CO_2.
II. 0·3423 *g* Substanz lieferten 12·6 *cm*³ Stickstoff, gemessen bei 21° C. und 748 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{26}H_{45}NO$
	I	II	
C	80·28	—	80·62
H	11·82	—	11·63
N	—	4·09	3·01.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Brom auf chlorwasserstoffsaure Salze und ein Verfahren zur Bestimmung der beiden Halogene neben einander

von

Dr. **Fritz Blau.**

Aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Bekanntlich wird jede chemische Reaction begrenzt, d. h. an ihrem vollständigen Verlauf behindert durch eine zweite, genau entgegengesetzte.

Wo wir von vollständig verlaufenden Reactionen sprechen, wollen wir nichts Anderes aussagen, als dass die Geschwindigkeit derselben um so vieles grösser ist als die der entgegengesetzt verlaufenden Reaction, dass der entstehende Gleichgewichtszustand für unsere Mittel der Beobachtung vom idealen Endzustande nicht zu unterscheiden ist.

Zu den in diesem Sinne vollständig verlaufenden Reactionen gehört die Einwirkung von Chlor auf Bromwasserstoff und dessen Salze nicht, vielmehr ist die entgegengesetzte, die Verdrängung des Chlor aus seinen Metallverbindungen, nicht nur qualitativ nachweisbar, sondern auch quantitativ bestimmbar.

Über diesen Gegenstand wurde von Potilitzin[1] und von Berthelot,[2] ausserdem von Humpidge[3] und Rathke[4] publicirt.

---

[1] Siehe Jahresb. für 1879, S. 29; Jahresb. für 1881, S 152; Jahresb. für 1882, S. 12; B. d. d. ch. G. 1884, S. 1308.

[2] C. r. XC, p. 893; XCIV, p. 1619; C, p. 761.

[3] B. d. d. ch. G. 1884, S. 1838.

[4] B. d. d. ch. G. 1884, S. 1445.

Digitized by Google

Wenn trotz dieser Untersuchungen, die zum Theil sehr ausgedehnt sind, dieser Gegenstand sich noch im tiefen Dunkel befindet, so liegt dies zum Theil daran, dass die Versuche unter Bedingungen stattfanden, die exacte Resultate von vornherein beinahe ausschliessen.

Potilitzin liess dampfförmiges Brom auf feste Chloride bei möglichstem (übrigens kaum zu vermeidenden) Ausschluss von Wasser meist bei höherer Temperatur wirken.

Er kommt hiebei zu einem scheinbaren Gesetz, nach dem die Menge des aus verschiedenen Chloriden verdrängten Chlors ceteris paribus dem Atomgewicht der Metalle direct und dem Quadrate ihrer Valenzzahlen umgekehrt proportional ist.

Schon Rathke[1] hält es für Zufall, dass die von Potilitzin gefundenen Werthe diesem Gelegenheit geben, ein derartiges Gesetz zu formuliren, und verweist sehr richtig darauf, dass der verschiedene Grad der Feinheit der Vertheilung der festen Chloride an und für sich schon exacte Zahlen nicht erwarten lässt.

Die Versuchsanordnung ist bei Potilitzin die, dass die Substanz sich in der Mitte eines Zweischenkel-Rohres befindet, so dass bei abwechselndem Erwärmen und Abkühlen der Schenkel das in denselben befindliche Brom dampfförmig über die Substanz streicht.

Potilitzin verwendet wechselnde Mengen Brom und lässt verschieden lange Zeiten einwirken.

Nach Beendigung des Versuches wird das gebildete Gemisch von Chlor- und Brommetall gewogen und daraus indirect das aufgenommene Brom berechnet.

Gegen diese Versuchsanordnung lässt sich nun, von Rathke's Einwänden ganz abgesehen, noch so viel sagen, dass ich mich hier auf das Wesentlichste beschränken muss.

Sobald ein Bruchtheil des Chlors durch Brom ersetzt ist, wird das Brom entsprechend chlorhaltig, und Gleichgewicht tritt schliesslich ein, wenn in gleichen Zeiten das in Freiheit gesetzte Chlor auf das gebildete Brommetall reagirend eine

[1] L. c.

Digitized by Google

gleich grosse Umsetzung bewirkt, wie das noch vorhandene Brom, auf das übrig gebliebene Chlormetall reagirend.

Damit dieser Gleichgewichtszustand erreicht werden kann, ist es nöthig, dass Chlor und Brom in demselben Verhältniss, in dem sie vorhanden sind, mit dem Halogenmetall in Berührung kommen.

Sie müssen also in diesem Verhältniss im Dampfraum vorhanden sein.

Dies ist aber leider nicht der Fall, denn naturgemäss wird sich das flüchtigere Chlor (respective Chlorbrom) zu Beginn jeder Destillation vorwiegend im Dampfraum befinden, das Brom hingegen mit einem relativ geringeren Theil des Chlors in dem Schenkel, aus dem eben destillirt wird.

Diese Verhältnisse werden sich während jeder Destillation in ganz und gar uncontrolirbarer Weise ändern, und es mag vorkommen, dass gegen Schluss einer Destillation im Dampfraum nur Brom vorhanden ist, besonders dann, wenn der Schenkel, in dem die entwickelten Dämpfe condensirt werden, stark gekühlt wird.

Nur nebenbei erwähnt Potilitzin, dass in wässeriger Lösung überschüssiges Brom auf gelöste Chloride bei gewöhnlicher Temperatur keine oder nur eine ganz minimale Wirkung habe.

Während Potilitzin durch seine Versuche zeigen wollte, dass Berthelot's allgemeines »Princip der grössten Arbeitsleistung« nicht stichhaltig sei, sind Berthelot's Versuche unternommen, um die Giltigkeit seines Satzes auch für diese Verhältnisse zu erweisen.

Während Berthelot früher die Möglichkeit des Zersetztwerdens eines Chlorids durch Brom ganz geleugnet hatte, kommt er in den beiden späteren Abhandlungen l. c. zu dem Resultat, dass allerdings eine Verdrängung des Chlors durch Brom stattfindet; dieselbe ist aber bei gewöhnlicher Temperatur minimal und, da die Reaction Wärme verbraucht, nur möglich durch den gleichzeitigen Verlauf von exothermischen Reactionen, welche sind: Bildung von Superbromiden und Bildung von Chlorbrom, so dass die Summe aller Wärmetönungen doch eine positive Grösse ist.

Digitized by Google

Berthelot bringt Brom in eine wässerige Lösung von Salzsäure, Baryumchlorid, Strontiumchlorid, sowie zu einer Chlorsilber-Suspension.

Nach längerem Digeriren treibt er das gelöste Halogen durch einen Luftstrom vollständig aus und findet dann im Rückstand kleine Mengen Brom als Bromwasserstoff, respective Brommetall vor, während eine äquivalente Menge Chlor entwichen ist.

Er bestimmt im Rückstand auf indirectem Wege das Brom, indem er mit Silbernitrat fällt und das getrocknete und gewogene Gemisch von Chlorsilber mit etwas Bromsilber im Chlorstrom erhitzt.

Ebenso bestimmt er in dem durch den Luftstrom ausgetriebenen Gemisch von Brom mit geringen Mengen Chlor letztere auf indirectem Wege.

Die hiebei auftretenden Gewichtsdifferenzen betragen meist nur Bruchtheile eines Milligramms, und die daraus berechneten Quantitäten können natürlich nur als ganz approximative Schätzungen gelten, umsomehr als Berthelot selbst zeigt, dass die Verdrängung der letzten Reste Brom aus erhitztem Bromsilber durch einen Chlorstrom sehr unvollständig ist, selbst nach mehreren Stunden.

Berthelot genügten diese ungenauen Werthe für seinen Zweck, da es ihm nur darum zu thun war, zu erweisen, dass die durch den partiellen Ersatz von Chlor durch Brom bewirkte negative Wärmetönung eine sehr kleine Grösse habe, so dass trotzdem die Einwirkung von Brom auf Chloride im Ganzen ein exothermischer Process ist; denn die erwähnte Grösse ist weit kleiner als die zur Hilfe herangezogene Bildungswärme von Additionsproducten des Broms zu den Chloriden (z. B. $HCl.Br_2$).

So ungenau die Mengen des durch Brom ersetzten Chlor auch bestimmt wurden, will ich hier doch den Versuch machen, aus den von Berthelot herrührenden Daten die relativen Geschwindigkeiten, mit welchen die Glieder der Substanzpaare MeCl, Br und MeBr, Cl auf einander wirken, zu berechnen.

Digitized by Google

Es kann natürlich die gewünschte Constante aus diesen Angaben nur ganz ungefähr, der Grössenordnung nach, bestimmt werden.

Zur Berechnung der relativen Reactionsgeschwindigkeiten oder des Verhältnisses der Affinitätsconstanten k^2 dient die bekannte Formel $k^2 = \frac{(A-C)(B-C)}{C^2}$, wenn die ursprüngliche Anzahl der Äquivalente von Chlorid mit A, von Brom mit B und die Zahl der durch Umsetzung entstandenen Äquivalente von Bromid und Chlor, welche ja gleich gross ist, mit C bezeichnet wird.

Es sei hier erinnert, dass es usuell ist, diese Constante mit k^2 zu bezeichnen.

k drückt dann das Verhältniss der im Gleichgewichtszustande befindlichen Stoffmengen aus, wenn gleiche Äquivalente von A und B auf einander zur Einwirkung kamen.

Die erforderlichen, der dritten citirten Abhandlung Berthelot's entnommenen Daten sind folgende:

1. Bei gewöhnlicher Temperatur lösten 100 cm^3 wässerige Salzsäure vom specifischen Gewicht 1·153, das sind 35·743 g oder 979·2 Milligramm-Äquivalente, 40·1 g oder 501·2 Milligramm-Äquivalente Brom.

Nach Austreibung desselben wurde durch Erhitzen von 1·7407 g aus dem Rückstande, von dem ein Theil mit Silbernitrat gefällt wurde, gewonnenen bromsilberhaltigen Chlorsilbers im Chlorstrom eine Gewichtsabnahme von 1·5 mg bewirkt.

Darnach enthielt ein Äquivalent Chlorsilber eine Beimengung von 0·0028 Äquivalenten Bromsilber.

Im Ganzen waren 2·749 Äquivalente Bromwasserstoff und natürlich ebenso viele Äquivalente freies Chlor entstanden.

Bezeichnet man die Anzahl der Äquivalente von Chlorwasserstoff mit A, die von Brom mit B, die von Chlor und die gleich grosse von Bromwasserstoff mit C, so herrscht Gleichgewicht, wenn

$$\frac{(A-C)(B-C)}{C^2} = k^2.$$

Hieraus berechnet sich die Constante $k^2 = 64360$.

Digitized by Google

2. In gleicher Weise berechnet sich k^2 für die Einwirkung von Brom auf eine verdünnte Salzsäurelösung nach Berthelot's Angaben

$$k^2 = 5500.$$

3. Für die Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Chlorbaryum

$$k^2 = 25610.$$

4. Für die Einwirkung von Brom auf eine Chlorstrontiumlösung

$$k^2 = 18110.$$

5. Für die Einwirkung von Brom auf eine Suspension von Chlorsilber in Wasser

$$k^2 = 16700.$$

So wenig diese Zahlen unter einander stimmen, so sind sie doch nicht von verschiedener Grössenordnung.

Umso auffallender ist es, dass nach Humpidge l. c. Brom aus in Wasser suspendirtem Chlorsilber sehr bedeutende Mengen Chlor verdrängt.

Humpidge gibt an, dass ein Äquivalent Brom aus einem Äquivalent Chlorsilber bei 11·9° nicht weniger als 0·1015 und bei 44·4° sogar 0·1453 Äquivalente Chlor austrieb.

Während sich aus Berthelot's Angaben $k^2 = 16700$ berechnet, ergeben die Daten Humpidge's $k^2 = 78 \cdot 36$, respective bei 44·4° sogar $= 34 \cdot 6$.

Die Erklärung für diese ganz divergirenden Zahlen ist gegeben durch die vollständige Unzuverlässigkeit der indirecten Bestimmung von Chlor und Brom, wenn ein Bestandtheil colossal überwiegt, ferner vielleicht dadurch, dass bei der Entfernung des chlorhaltigen Broms durch den Luftstrom nicht Rücksicht darauf genommen wurde, dass hiebei möglicherweise das Chlor und Brom nicht im Verhältniss ihrer Anwesenheit entfernt wurden, sondern fractionirt, so dass das Gleichgewicht beständig gestört wurde.

Es ist klar, dass, sobald das Verhältniss der Halogene verändert wird, die Substanzen BrMe, Cl und ClMe, Br sich neuerdings ins Gleichgewicht setzen werden.

Digitized by Google

Meine eigenen — bisher wenig zahlreichen — Versuche (genauer untersuchte ich bis jetzt nur die Einwirkung von Brom auf concentrirte Chlornatriumlösung) sind von diesen Fehlern so weit frei, als dies nur irgend erreichbar erscheint.

Ich war einerseits in der Lage, durch Benutzung eines Verfahrens, das ich durch Umgestaltung der bisher weitaus besten Methode zur Bestimmung von Brom und Chlor neben einander, nämlich der Berglund'schen[1] ausarbeitete, ausserordentlich genaue analytische Daten zu beschaffen.

Anderseits gelang es mir, mit Sicherheit zu constatiren, dass bei meiner Versuchsanordnung eine nachträgliche Störung des erzielten Gleichgewichtes nicht stattfand.

Am Schlusse dieser Abhandlung werde ich mein Verfahren näher beschreiben.

An dieser Stelle genügen wohl folgende Angaben:

Statt, wie Berglund es thut, das durch $KMnO_4$ und $KHSO_4$ freigemachte Brom bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Luftstrom auszutreiben, habe ich dasselbe aus einem geeigneten Apparat im Vacuum (ebenfalls bei Zimmertemperatur) destillirt. Das in KOH aufgefangene Destillat wurde nach Überführung des unterbromigsauren Salzes in bromwasserstoffsaures nochmals in gleicher Weise behandelt und im zweiten Destillat das Brom jodometrisch bestimmt, während die vereinigten Destillationsrückstände im Bedarfsfalle zur Bestimmung des Chlors verwendet wurden.

Ausführung der Versuche.

In eine Stöpselflasche wurde eine Lösung von chemisch reinem Kochsalz gemessen, ein sehr dünnwandiges Kügelchen, das gewogene Mengen absolut reines Brom[2] enthielt, hineingethan, dieses durch Schütteln zerbrochen, und die Flasche, die durch den Inhalt fast ganz erfüllt war, bei möglichst constanter Temperatur im Dunkel aufbewahrt.

---

[1] Zeitschr. für analyt. Chemie, 1885, S. 184.

[2] Das Brom wurde zweimal über concentrirter Bromkaliumlösung destillirt, mit Wasser gewaschen, mit Schwefelsäure getrocknet und nochmals destillirt.

Digitized by Google

Nach Vollendung der rasch verlaufenden Reaction wurde mittelst der Pumpe ein sehr rascher, durch Baumwolle filtrirter Luftstrom gesaugt. Der die Glasröhren tragende Stoppel war aus Glas und in die Flasche eingeschliffen.

Sobald jede Spur Brom verdrängt war, wurde im Rückstand, den ich ganz verwendete, um möglichst grosse Substanzmengen zur Analyse zu bringen, das gebildete Bromnatrium bestimmt. Die Menge Brom, die so zur Bestimmung kam, betrug immer mehrere Centigramme.

In der nachfolgenden ersten Tabelle findet man die analytischen Daten, in der zweiten diese Angaben auf Milligramm-Äquivalente gerechnet und die daraus ermittelte Constante k^3.

Von der zur Titrirung benützten Thiosulfatlösung entsprach ein Cubikcentimeter 0·007003 *g* Jod, respective 0·0044124 *g* Brom.

I.

Nr.	Angewandtes Na Cl *g*	Angewandtes Br *g*	Verbrauchtes Thiosulfat cm^3	Im Rückstand gefundenes Br *g*	Temperatur
1	100 cm^3 NaCl Lösung, enthaltend 31·51 *g* Na Cl	1·0847	5·63	0·0248	12—13°
2		0·4803	4·02	0·01773	14—15
3		1·1335	6·32	0·02788	15—16
4		0·9253	5·74	0·02532	16—17

II.

Nr.	*A*	*B*	*C*	*t*°	Zeit in Stunden	k^3	*k*
1	539·55	13·56	0·310	12—13°	6	74349	272·67
2	539·55	6·004	0·2216	14—15	22	63503	252·00
3	539·55	14·17	0·3485	15—16	95	61363	247·61
4	539·55	11·566	0 3165	16—17	48	60556	246·08

In dieser Tabelle bedeutet *A* und *B* die angewandte Zahl Äquivalente Chlornatrium und Brom, *C* die Zahl der entstandenen Äquivalente Bromnatrium und Chlor.

Digitized by Google

Zur Beurtheilung der Genauigkeit des Werthes von k dient, dass für das Resultat irgend wesentliche Fehler nur bei der Bestimmung von C möglich sind, da ferner im Zähler der Formel $\frac{(A-C)(B-C)}{C^2}C$ im Verhältniss zu A und B klein ist und näherungsweise vernachlässigt werden kann, so ist approximativ $k^2 = \frac{AB}{C^2}$, $k = \frac{\sqrt{AB}}{C}$. Die Ungenauigkeit von k ist also proportional der Ungenauigkeit, mit der C ermittelt wurde.

Da der Analysenfehler bei Bestimmung des im Rückstand befindlichen Brom in keinem Falle 0·5 *mg* übersteigen dürfte, kann der wahre Werth von k von dem gefundenen nur um 2—3% abweichen.

Um mich zu überzeugen, ob die Zeit in allen Fällen — in einem waren nur 6 Stunden verflossen — ausgereicht habe, um Gleichgewicht eintreten zu lassen, machte ich einen Versuch, bei welchem schon nach $^1/_4$ Stunde das zugesetzte Brom abgeblasen wurde. Ich fand für k ungefähr 300. Die Reaction war also wohl unvollständig, aber doch so weit verlaufen, dass für alle vier in der Tabelle befindlichen Fälle das Eintreten des Gleichgewichtes garantirt ist.

Denn wäre die Reaction nach $^1/_2$ Stunde selbst nur zur Hälfte fortgeschritten gewesen, so ergibt sich nach 6 Stunden nur noch eine Abweichung von $\left(\frac{1}{2}\right)^{12} = \frac{1}{4096}$ vom Gleichgewicht.

Um sicherzustellen, dass das Bromnatrium ausschliesslich durch Verdrängung des Chlors aus Chlornatrium und nicht spurenweise durch eine andere Reaction sich bildet, wie z. B.

1. $Br_2 + H_2O \leftrightarrows HBr + HBrO$
2. $Br_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2HBr + H_2O_2$
3. $2Br_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2HBr + O_2$

habe ich nicht unterlassen zu prüfen, ob die Lösung nach Einwirkung und Entfernung des Broms sauer reagire. Sie reagirte vollkommen neutral.

Digitized by Google

Es handelte sich nun noch darum, nachzuweisen, dass der Gleichgewichtszustand der beiden Paare Chlornatrium, Brom und Bromnatrium, Chlor durch das Entfernen des Halogens nicht gestört wurde, d. h. dass der Luftstrom die beiden Halogene in proportionaler Weise mitgerissen habe.

Damit von Anfang an hiefür günstige Bedingungen vorhanden seien, habe ich immer nur relativ geringe Mengen Brom angewendet und zum Austreiben einen sehr kräftigen Luftstrom benutzt.

Es ist klar, dass dann, wenn die durchstreichende Luft sich mit den vorhandenen Dämpfen sättigen kann, also besonders dann, wenn der Luftstrom langsam ist und die Menge der gelösten flüchtigen Substanzen gross ist, eine Art fractionirter Destillation stattfinden wird und die beiden Stoffe Chlor und Brom (respective Chlorbrom und Brom) nach Massgabe ihrer Tension sich verflüchtigen werden, anstatt nach Massgabe ihres Mischungsverhältnisses.

Streicht die Luft aber so rasch durch die Lösung, dass die einzelnen Blasen sich bei weitem nicht mit den Dämpfen sättigen können, so wird eine solche Auswahl nicht stattfinden können.

Trotzdem ich aber die günstigsten Bedingungen leicht einhalten konnte, sah ich mich doch veranlasst, den Effect auf experimentellem Wege zu prüfen, dadurch, dass ich das ausgetriebene Halogengemisch in Fractionen absorbirte und dieselben einzeln analysirte, wobei ich thatsächlich überall dasselbe Verhältniss zwischen Chlor und Brom constatiren konnte.

Ich ging in folgender Weise vor:

Zu 300 cm^3 der Kochsalzlösung, welche 94·53 g NaCl enthielt, wurden 4·110 g Brom gebracht und nach 45 Stunden Stehen im Dunkel bei 16° ein Luftstrom von circa 50 l in der Stunde durchgesaugt.

Die entweichenden Dämpfe strichen durch ein Absorptionsgefäss, das 50 cm^3 ganz chlorfreie fünfprocentige Natronlauge enthielt.

Nach einiger Zeit wurde dieses Absorptionsgefäss durch ein zweites, dann durch ein drittes ersetzt.

Es kam mir natürlich nicht darauf an, die Austreibung des Broms zu Ende zu führen, da ich ja nur das Mischungs-

Digitized by Google

verhältniss von Chlor und Brom in den drei Fractionen kennen lernen wollte, dadurch, dass ich in jeder derselben auf das sorgfältigste sowohl Brom, als auch Chlor bestimmte.

Dies geschah durch Eindampfen mit Ammoniak und darauffolgende zweimalige Destillation im Vacuum mit $KMnO_4$ und Kaliumhydrosulfat in der am Schlusse der Abhandlung genauer beschriebenen Weise.

Das Brom wurde im zehnten Theil des zweiten Destillates durch Titration mittelst Thiosulfatlösung (1 $cm^3 = 0{\cdot}0044124\,g$ Brom) bestimmt, das Chlor aus den vereinigten Destillationsrückständen durch Silbernitrat als Chlorsilber gefällt und gewogen.

Fraction Nr.	Verbrauchtes Thiosulfat cm^3	Gefundenes Brom in g	Brom in Milligramm-Äquivalenten	Chlorsilber in g	Chlorsilber in Milligramm-Äquivalenten	Zahl der Äquivalente Brom auf 1 Äquivalent Chlor
1	30·09	1·3270	16·59	0·0546	0·3806	43·6
2	35·45	1·5640	19·55	0·0659	0·4592	42·6
3	16·51	0·7284	9·105	0·0311	0·2167	42·01

Die letzte Colonne der kleinen vorstehenden Tabelle gibt an, wie viel Äquivalente Brom auf 1 Äquivalent Chlor in jeder Fraction gefunden wurden.

Die Zahlen sind innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend.

Der Luftstrom hatte also kein fractionirtes Austreiben der Halogene bewirkt, der Gleichgewichtszustand konnte also nicht gestört worden sein.

Aus dem Verhältniss der Äquivalente von Brom und Chlor lässt sich natürlich ebenfalls leicht die Affinitätsconstante berechnen.

Die Durchführung gibt, wenn man das Mittel der drei Zahlen der letzten Colonne 43·6, 42·6, 42·01 nimmt, d. i. 42·74,

$$k^2 = 58883 \text{ und } k = 242{\cdot}76$$

Digitized by Google

in genügender Übereinstimmung mit der früher für dieselbe Temperatur gefundenen Zahl.

Es erübrigt, über die Bedeutung von k^2 in dem vorliegenden Falle zu sprechen.

Wären die Reactionen, die sich hier abspielen, durch die Gleichungen $NaCl + Br = NaBr + Cl$ und $NaBr + Cl = NaCl + Br$ vollkommen richtig gegeben, so wäre diese Bedeutung nicht zweifelhaft, und wir hätten zum erstenmal einen genauen zahlenmässigen Ausdruck für das Verhältniss der Affinität zweier Elemente zu einem dritten erlangt.

Leider liegt die Sache aber durchaus nicht so einfach, denn folgende Reactionen können in ganz unbekanntem und uneruirbarem Ausmasse mitspielen:

$$NaCl + Br_x \leftrightarrows NaClBr_x$$
$$NaCl + Br_2 \rightleftarrows NaBr + BrCl$$

Was thatsächlich experimentell bestimmt wurde, ist weiter nichts als die Menge eines Halogens, welche durch bestimmte Mengen des zweiten Halogens aus seiner Verbindung mit Natrium in einen solchen Zustand gebracht wurde, dass sie durch rein mechanische Mittel (Luftstrom) dem Reactionsgemisch entzogen werden kann.

Man ist aber nicht berechtigt, diesen Zustand als den elementaren zu bezeichnen, obgleich die chemischen Kräfte, welche die soeben erwähnten Nebenreactionen veranlassen, gewiss nur sehr geringe Grösse haben, wie aus der leichten Dissociirbarkeit der Additionsverbindungen, wie $NaBr_3$ etc. sicher geschlossen werden kann.

Wenn ich also von Affinitätsconstanten spreche, so ist dies mit dieser Einschränkung zu nehmen.

Dass das Verhältniss der Affinitätsconstanten von Chlor und Brom sich mit den Reactionsbedingungen ändert, ist selbstverständlich.

Vor Allem ist hier der Einfluss der Temperatur sehr bedeutend und wirkt in dem Sinne, dass k^2 mit steigender Temperatur sehr stark abnimmt, d. h. die Affinität des Chlors gegenüber der des Broms kleiner wird, wie dies ja bei allen eudothermischen Reactionen der Fall ist.

Digitized by Google

Man ersieht dieses Abnehmen in der Tabelle, in der meine Resultate zusammengestellt wurden, schon für das kleine Temperaturintervall von kaum 5° sehr deutlich.

Kleiner erscheint der Einfluss verschiedener Verdünnung zu sein, und auch Änderungen des Metalls in der Combination MeCl, Br, MeBr, Cl scheinen keinen sehr grossen Einfluss zu besitzen.

Über all' dieses habe ich bisher nur wenige und nicht abschliessende Versuche gemacht, die nicht weitergeführt werden konnten, da in diesem Jahre das Laboratorium, in welchem ich dieselben ausführte, wegen Umbauten vorzeitig geschlossen wurde.

Ich beabsichtige jedoch diese Versuche weiter auszudehnen.

Das analytische Verfahren,

mittelst dessen ich die Bestimmung der Halogene ausführte, ist eine Abänderung der Berglund'schen Methode, des einzigen von den zahlreichen Verfahren zur Bestimmung von Chlor und Brom, das nur halbwegs geeignet ist, eines der Halogene exact zu bestimmen, wenn das andere in sehr grossem Überschusse vorhanden ist.

Da dieser Fall der dem Analytiker am häufigsten unterkommende ist, nämlich immer dann, wenn Soolen, Mutterlaugen der Salzindustrie, Meerwasser und Mineralwässer zur Untersuchung vorliegen, sehe ich mich veranlasst, den Gegenstand näher zu erörtern.

Fast alle Methoden der directen Trennung von Chlor und Brom beruhen darauf, dass durch gewisse Oxydationsmittel Brom in Freiheit gesetzt werden kann, während Chlor an Metall, respective Wasserstoff gebunden zurückbleibt.

Aus der vorstehenden Untersuchung ergibt sich, dass, selbst ein solches ideales Oxydationsmittel vorausgesetzt, trotzdem eine exacte quantitative Trennung in einer Operation a priori unmöglich ist, weil ja Brom selbst einen gewissen Theil der vorhandenen Chlorverbindung zersetzt.

Ist die Menge des Chlorids nicht sehr überwiegend (nicht mehr als 10 Äquivalente auf 1 Äquivalent Bromid), so wird der

Digitized by Google

hiedurch bewirkte Fehler allerdings noch nicht gross sein, aber an dieser Grenze doch schon $^1/_{77}$ des Werthes betragen, wenn das Brom bei gewöhnlicher Temperatur entfernt wird.

Der Fehler wird aber bedeutend wachsen, wenn k kleiner wird, also bei den Verfahren, bei welchen das Brom durch Kochen ausgetrieben wird, und das sind alle mit Ausnahme des musterhaften Berglund'schen.

Bekanntlich treibt Berglund das durch Kaliumpermanganat und Kaliumhydrosulfat bei Zimmertemperatur freigemachte Brom durch einen Luftstrom in das Natronlauge enthaltende Absorptionsgefäss, bestimmt in der Absorptionsflüssigkeit das Brom und im Rückstand das Chlor.

Berglund bemerkte, dass aus einer Kochsalzlösung bei Anwesenheit von Bromkalium durch Kaliumpermanganat und Kaliumhydrosulfat freies Chlor entstand in Concentrationen, in denen bei Abwesenheit von Bromkalium keine Spur Chlor gebildet wurde.

Glücklicherweise war Berglund nicht in der Lage, die Concentration der Flüssigkeit durch Verdünnen zu verringern, da er sonst ein zu grosses Flüssigkeitsvolum erhalten hätte, aus dem er durch einen Luftstrom, dessen Stärke ja beschränkt ist, durch die Nothwendigkeit das mitgeführte Brom vollständig absorbiren zu lassen, das Brom in der gewünschten Zeit nicht hätte austreiben können.

Berglund hilft sich in einwandfreier Weise, indem er in Fällen, wo die Concentration gross ist, ohne Rücksicht darauf, dass Chlor mit übergeht, die Reaction durchführt und das in Natronlauge absorbirte Gemisch von Brom und Chlor nach Überführung in Brommetall + wenig Chlormetall ein zweitesmal in gleicher Weise behandelt.

Berglund vermeidet auf diese Weise einen principiellen Fehler, ohne, wie es scheint, dessen Ursache zu kennen.

Das Brommetall wirkt katalytisch. Die wahre Ursache dieser »katalytischen« Wirkung ist durch das Vorhergehende zur Genüge aufgeklärt.

Berglund's Verfahren ist vollkommen brauchbar.

Dass ich an demselben noch Einiges geändert habe, liegt daran, dass ich die Absorption des Broms aus einem starken

Digitized by Google

Luftstrom (20 *l* in der Stunde und mehr), wie ihn Berglund verwendet, für meine Zwecke, die eine minutiöse Genauigkeit erforderten, nicht genügend fand.

Ich half mir in der Weise, dass ich das Austreiben des Broms anstatt durch einen Luftstrom durch Destillation im Vacuum besorgte.

Dadurch konnte ich erreichen, das Brom bei gewöhnlicher Zimmertemperatur auszutreiben und es zu absorbiren, ohne dass ein fremdes Gas durch das Absorptionsmittel strich.

Die Raschheit und Vollständigkeit, mit der unter diesen Verhältnissen das Brom abdestillirt, ist sehr bemerkenswerth.

Geschieht beispielsweise die Destillation bei $^1/_{80}$ Atmosphäre = 25·33 *mm* Quecksilber, welchem Druck (ich arbeitete bei noch geringerem) eine Siedetemperatur des Wassers von 26·25° entspricht, so gibt 1 *g* Wasser nicht weniger als 48 *l* Dampf.

Dieses Volum entwickelt sich aus der Flüssigkeit selbst, sättigt sich deshalb und wegen der grösseren Weglänge der Gasmoleküle im luftverdünnten Raum viel vollständiger als ein bei gewöhnlichem Druck durchgeleiteter Luftstrom mit dem, vorhandenen Brom und condensirt sich im vorgelegten Peligot vollständig.

Bei einem Versuche wurde durch 250 cm^3 einer 0·1 *g* enthaltenden Bromlösung ein kräftiger Luftstrom von circa 40 *l* in der Stunde getrieben; das Gas strich durch einen Peligot mit Natronlauge, konnte aber nicht vollständig von Brom befreit werden, wie sich an einem vorgelegten Jodkaliumstärkelösung enthaltenden Kölbchen zeigte. Nach 3 Stunden enthielt die ursprüngliche Lösung noch Brom.

Anderseits wurden 250 cm^3 derselben Lösung in den schon evacuirten Destillationsapparat gebracht, der mit Wasser von 25° C. erwärmt wurde. Nach 4 Minuten wurde die heftige Destillation unterbrochen; es waren circa 3 cm^3 Wasser in die Kalilauge destillirt und hatten alles Brom mitgeführt. Es war im Destillat, wie durch Titration festgestellt wurde, vollständig vorhanden.

In der Retorte war Brom durch Jodkalium und Stärke nicht mehr nachweisbar.

Digitized by Google

Zu dem Vortheile, den die vollständige Absorption des Broms bietet, kommt also noch der, dass in Folge der Schnelligkeit, mit der das Brom abdestillirt, ein nahezu beliebiges Quantum Lösung zur Analyse verwendet werden kann, was sehr wichtig ist, wenn der Gehalt an Brom ganz gering ist.

Überdies ist zu berücksichtigen, dass das Brom in dem Masse als es durch das Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzt wird, sofort überdestillirt, so dass es nicht Zeit findet, sich mit dem vorhandenen Chlormetall ins Gleichgewicht zu setzen, d. h. Chlor frei zu machen, oder besser gesagt, dies nur in viel schwächerem Masse thun kann als wenn es die ganze Zeit in grösserer Concentration anwesend ist, wie dies der Fall ist, wenn der Process der Entfernung des Broms (durch einen Luftstrom) viel mehr Zeit braucht als die Bildung desselben durch das Oxydationsmittel.

Die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Kochsalz z. B. ist zwar gross genug, um einer exacten Messung unzugänglich zu sein, aber doch wieder klein genug, dass das Gesagte Geltung habe.

In der Tabelle der Beleganalysen sind zwei hervorgehoben, die dies bestätigen.

Der sehr einfache Apparat, dessen ich mich bediente, besteht aus einer circa 300 cm^3 fassenden, tubulirten, auf Rückfluss gestellten Retorte, deren Hals durch ein angeschmolzenes, im Winkel von circa 45° nach abwärts gebogenes, in einen Schliff endendes Glasrohr verlängert ist.

Dieser Schliff ist luftdicht in die eine Mündung eines ebenfalls mit Schliff versehenen Peligots gesteckt, dessen andere Mündung mit der Pumpe in Verbindung steht.

Zwischen Peligot und Pumpe ist ein Hahn etc. eingeschaltet.

In den Tubus der Retorte passt ein (ähnlich wie bei den ganz aus Glas construirten Waschflaschen gestalteter) hohler Glasstoppel; das am Boden der Retorte endende Gaszuführungsrohr ist zu einem capillaren Ende ausgezogen, das andere Ende trägt einen Schlauch mit Quetschhahn *B*.

Das zweite an den Hohlstoppel angeschmolzene Rohr ist so gebogen, dass es bei hergerichtetem Apparat vertical steht;

Digitized by Google

es trägt am oberen Ende mittelst dickwandigen Schlauchs, über den ein Schraubenquetschhahn *C* gezogen ist, ein Trichterchen.

Zur Ausführung der Analyse bringt man in den ziemlich grossen Peligot 15—20 cm^3 fünfprocentige Kali- oder Natronlauge, die nur dann ganz chlorfrei sein muss, wenn auch das Chlor bestimmt werden soll, verbindet mit der Retorte, in der sich die zu untersuchende, mit Kaliumhydrosulfat versetzte Probe befindet, schliesst den Hahn *C* ganz, *B* so weit, dass durch die Capillare genügende Luftbläschen streichen können, um Siedeverzug zu verhindern, und evacuirt vorsichtig mit einer guten Pumpe.

Der Peligot wird durch kaltes Wasser, und wenn die Pumpe weniger als 15 *mm* Druck im Apparat erzeugt, durch Eiswasser gekühlt, während sich der Bauch der Retorte in Wasser von 20—30° befindet.

Die Flüssigkeit in der Retorte kommt bald ins Kochen, und sobald alle Luft vertrieben ist, gluckst durch den Peligot nur von Zeit zu Zeit eine Luftblase, die aus der Capillare stammt.

Man füllt nun verdünnte Kaliumpermanganatlösung in den Trichter und lässt durch vorsichtiges Öffnen und wieder Schliessen des Quetschhahns *C* etwas davon in die Retorte einsaugen.

Anfangs verschwindet die Farbe rasch, und die Flüssigkeit wird durch das erzeugte Brom gelb, aber in kürzester Zeit ist die Farbe des Broms durch schnelles Abdestilliren verschwunden. Man lässt neue Mengen des Oxydationsmittels einfliessen; sobald die Reaction träger wird, scheidet sich Braunstein aus, und schliesslich bleibt die Farbe des Permanganates, von dem ein geringer Überschuss verwendet wird, bestehen.

Es ist übrigens kein grober Fehler, das Permanganat auf einmal zuzusetzen, besonders dann, wenn Chlor nicht überwiegt.

Statt des Kaliumhydrosulfates kann ohne Nachtheil verdünnte Schwefelsäure verwendet werden.

Von dem Moment, wo alles Permanganat eingetragen ist, wird noch 1—$1^1/_2$ Stunden destillirt; während dieser Zeit gehen

Digitized by Google

5—10 cm^3 Wasser über, wenn der Retorteninhalt im richtigen nicht übertrieben starken Kochen begriffen ist.

Hierauf schliesst man Quetschhahn *A* und lässt durch vorsichtiges Öffnen von *B* langsam Luft in den Apparat.

Je nachdem das Untersuchungsobject geringen oder grossen Chlorüberschuss enthält, ist das überdestillirte Brom mit zu vernachlässigenden oder zu berücksichtigenden Mengen Chlor verunreinigt.

In ersterem Falle wird der Inhalt des Peligot in einen Kolben gespült, mit Jodkalium versetzt und nach Zufügen von verdünnter Schwefelsäure mit Thiosulfat titrirt.

In letzterem Falle hingegen wird, wie schon erwähnt, der Process wiederholt.

Die Überführung der Lösung von unterbromigsaurem und unterchlorigsaurem Salz in chlor- und bromwasserstoffsaures wird am besten durch Eindampfen mit Ammoniak bis zum Syrup bewirkt; wird hierauf Schwefelsäure bis zur neutralen Reaction zugefügt und dann das verbrauchte Volum Säure nochmals hinzugegeben, so enthält die Lösung nur saures schwefelsaures Salz und keine Schwefelsäure. (Ein Überschuss derselben ist aber ganz unschädlich.) Nach Vollendung der zweiten Destillation mit Permanganat wird das Destillat jodometrisch titrirt.

Die beiden Destillationsrückstände vereinigt enthalten alles Chlor, und dieses kann nach Zerstörung des Überschusses an Permanganat und des Braunsteins durch schwefelige Säure als Chlorsilber gefällt werden.

Zum Nachweise der Genauigkeit dieses modificirten Verfahrens dienen die folgenden Belege. Eine grössere Zahl zu bringen, erscheint unnöthig, da ja die unveränderte Berglund'sche Methode selbst zufriedenstellende Resultate gibt.

Die Analysen der folgenden Tabelle sind mit nur einmaliger Destillation ausgeführt.

Die zur Titrirung gebrauchte Thiosulfatlösung zeigte 0·006667 *g* Bromkalium pro Cubikcentimeter an.

Digitized by Google

Nr.	Angewandtes Bromkalium[1] *g*	Angewandtes Chlornatrium *g*	Verbrauchtes Thiosulfat *cm³*	Gefundenes Bromkalium	Differenz in *mg*	Differenz in Procenten
1	0·1695	—	25·40	0·16933	—0·17	—0·19
2	0·17103	—	25·58	0·17053	—0·50	—0·30
3	0·08551	—	12·75	0·0850	—0·51	—0·60
4	—	3·151	0·05	0·00033[2]	+0·33	
5[3]	0·08551	3 151	12·94	0·08627	+0·76	+0·89
6[3]	0·08551	3·151	13·12	0·08747	+1·96	+2·30
7	0·17103	0·3151	25·65	0·17100	—0·03	—0·02

Ausserdem untersuchte ich Gemische, welche einen mehrhundertfachen Überschuss von Chlor gegenüber Brom enthielten. Ich will diese Zahlen nicht mittheilen, sondern nur die Resultate der Analyse von Mutterlaugen, die aus den Seesalinen von Pirano stammen.

Die Destillation wurde, da das Chlor mehr als 200fach überwiegend war, selbstverständlich zweimal vorgenommen.

25 *cm³* einer Mutterlauge vom specifischen Gewicht 1·268 gaben ein Destillat, welches 15·07, respective 15·15 *cm³* Thiosulfat verbrauchte. 1 *cm³* der Thiosulfatlösung entsprach 0·004412 *g* Brom. Es wurden daher 0·0665, respective 0·0668 *g* Brom gefunden.

In Ermanglung einer besseren Controle habe ich dieselbe Mutterlauge durch Überschuss von Chlorwasser völlig von Brom befreit und nach dem Eindampfen so viel Bromkalium zugesetzt, als sich aus dem Mittel der beiden Resultate berechnet, nämlich 0·3972 *g* für 100 *cm³* der ursprünglichen Flüssigkeit. Hierauf wurde auf genau dasselbe Volum aufgefüllt.

[1] Das Bromkalium war aus chemisch reiner Bromwasserstoffsäure, die ihrerseits aus gereinigtem Brom und Wasserstoffgas synthetisch erhalten worden war, durch Neutralisiren mit reinstem Kaliumcarbonat erzeugt.

[2] Das gefundene Chlor auf Bromkalium umgerechnet.

[3] Bei Nr. 6 wurde die Destillation absichtlich erst vorgenommen, nachdem das Brom schon einige Zeit in Freiheit war, während bei Nr. 5 in beschriebener Weise gearbeitet wurde. Der Einfluss ist deutlich zu erkennen.

Digitized by Google

Die Lösung, welche jetzt so viel Brom als die Analyse ergeben hatte, wirklich enthielt, ergab genau dasselbe Resultat; es wurden nämlich in 25 cm^3 0·0663 g Brom gefunden.

Eine stärker eingedampfte Lauge vom specifischen Gewicht 1·3083 ergab folgende Zahlen: 25 cm^3 gaben ein Destillat, das 27·79 cm^3 Thiosulfat verbrauchte; dies entspricht 0·1226 g Brom.

Die Controle ergab einen Verbrauch von 27·70 cm^3 Thiosulfat = 0·1222 g Brom.

Zahlreiche, unter sich übrigens zum Theil nicht schlecht stimmende Analysen von Mutterlaugen mit nur einmaliger Destillation im Vacuum ergaben um 5—15% zu hohe Zahlen.

Was die sehr zahlreichen anderen[1] Verfahren zur directen Trennung von Chlor und Brom betrifft, so kann man nach dem Vorstehenden wohl sagen, dass sie alle bei Anwesenheit eines sehr grossen Überschusses von Chlor eine genaue Bestimmung des Broms nicht zulassen und aus theoretischen Gründen nicht zulassen können.

Damit will ich mich durchaus nicht gegen deren Anwendbarkeit bei nicht sehr verschiedenen Halogenmengen aussprechen.

Dies gilt auch von der Methode Bugarszky's,[1] welcher durch Anwendung der Jodsäure als Oxydationsmittel, einer Substanz, die nach Bancroft's Untersuchungen in der Spannungsreihe in der Mitte steht zwischen Chlor und Brom, das Ziel zu erreichen glaubt, Brom in Freiheit zu setzen, ohne Chloride anzugreifen.

Gegenüber dem Umstande, dass Brom selbst Chlor in beträchtlicher Weise freimacht, kann diese Erwägung nicht in Betracht kommen.

Bugarszky hat übrigens für Fälle mit extremem Überschuss von Chlorid kein Beispiel gebracht.

---

[1] Bugarszky, Zeitschr. für anorg. Chemie, X, S. 387 hat die bezügliche Literatur zusammengestellt.

Digitized by Google

Löslichkeitsbestimmungen von Salzen der Capronsäure und Önanthylsäure

von

Emil Altschul.

Aus dem Laboratorium des Herrn Prof. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

Im hiesigen Laboratorium wurden nach der von Hofrath Lieben angegebenen und von Raupenstrauch[1] beschriebenen Methode im Laufe der Zeit die Löslichkeitsverhältnisse der Salze zahlreicher fetter Säuren bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen fasste Hofrath Lieben[2] vergleichend zusammen und betonte die Regelmässigkeit, mit welcher die Löslichkeit der Silbersalze der normalen Säuren bei zunehmendem Moleculargewicht abnimmt. Auffällig erschien dabei nur der geringe Unterschied in der Löslichkeit der Silbersalze der Capron- und Önanthylsäure. Da aber auch die Löslichkeitscurven der Calciumsalze dieser beiden homologen Säuren eine sonst nicht beobachtete Unregelmässigkeit ihres Laufes haben, so unternahm ich es auf Aufforderung des Hofrathes Lieben, die Löslichkeitsbestimmungen dieser Salze noch einmal durchzuführen.

Das von Raupenstrauch beschriebene Verfahren wurde auch von mir eingehalten, wobei ich mich des von Deszáthy[3] beschriebenen Filtrirapparates bediente.

Sämmtliche Bestimmungen wurden sowohl nach der sogenannten Erwärmungs- als auch Abkühlungsmethode durch-

[1] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 563.

[2] Monatshefte für Chemie, 1894, S. 336.

[3] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 245.

Digitized by Google

geführt; als Löslichkeit wurde jene Gewichtsmenge von Salz angegeben, welche in 100 Theilen Wasser zur Lösung gelangte.

Inwieweit meine Ergebnisse von denen der Herren Keppich[1] und Landau,[2] die dieselben Salze der Capron- und Önanthylsäure im hiesigen Laboratorium nach ihrer Löslichkeit bestimmt haben, differiren, werde ich bei der Behandlung der einzelnen Salze anführen.

Normal-capronsaures Silber.

Die für die Gewinnung des Silber- und Calciumsalzes nöthige Capronsäure erhielt ich vom Laboratorium. Dieselbe musste ich einer Reinigung unterziehen, um sie von beigemengter Buttersäure zu befreien. Das Gemenge wurde wiederholt mit viel Wasser ausgeschüttelt, wodurch die Buttersäure in Lösung gieng; die ölige Schichte wurde fractionirt destillirt und von der ersten und letzten Fraction das Silbersalz dargestellt und analysirt. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

Erste Fraction: 0·2325 *g* Silbersalz gaben 0·1125 *g* Silber.
Letzte Fraction: 0·2547 *g* Silbersalz gaben 0·1233 *g* Silber.

	Gefunden	Berechnet
Erste Fraction	48·38%	
Letzte Fraction	48·41%	48·43%

Das Silbersalz der Capronsäure wurde durch Kochen eines Gemenges von Säure und Wasser mit Silberoxyd am Rückflusskühler dargestellt.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen wurde die gesättigte Lösung in eine gewogene Porzellanschale gebracht, das capronsaure Silber durch HCl in Chlorsilber übergeführt und abgedampft. Aus dem gewogenen AgCl wurde die Menge des in Lösung gegangenen Silbercapronates berechnet.

Vergleicht man die von mir gefundenen Löslichkeitszahlen mit denen von Keppich, so wird man bemerken, dass die-

[1] Monatshefte für Chemie, 1888, S. 589.
[2] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 707.

Digitized by Google

selben nicht weit davon abweichen. Nachfolgende Tabellen Ia und Ib enthalten die von mir gefundenen Zahlen der Löslichkeit des capronsauren Silbers.

Tabelle Ia.

Erwärmungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des Chlorslibers	des $AgC_6H_{11}O_2$		
0·5°	161·138	0·0808	0·1257	0·07802*	
12	164 341	0·0957	0·14886	0·0906	0·08717
36	83·234	0·0778	0·12088	0·14537	0·14045
48·5	87·837	0·1052	0·1635	0·1865 *	
63	75·476	0·130	0·2020	0·2681	0·2696
75	53·277	0·1112	0·1728	0·3254 *	

Tabelle Ib.

Abkühlungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des Chlorsilbers	des $AgC_6H_{11}O_2$		
0 5°	152·241	0·0767	0·1192	0·0783	0·07802
18	151·72	0·0946	0·1468	0·0968	0.09615
28	148·327	0·1115	0·1733	0·11693	0·11755
42·5	82·434	0·0863	0·1341	0·1627	0·16283
58	85·269	0·1268	0·1970	0·2314	0·2299
71 5	72·281	0·1404	0·2181	0·3028	0·3051

Aus den mit * bezeichneten Zahlen der Tabelle Ia habe ich folgende Gleichung für die Löslichkeit des capronsauren Silbers berechnet.

$$L = 0{\cdot}07802 + 0{\cdot}0003335(t - 0{\cdot}5) + 0{\cdot}000040136(t - 0{\cdot}5)^2.$$

Digitized by Google

Tabelle II.

Löslichkeitszunahme des Silbercapronates von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeits-Zunahme
0°	0·07635	
10	0·08492	0·00857
20	0·09988	0·01496
30	0·12279	0·02291
40	0·15415	0·03136
50	0·19288	0·03873
60	0·23997	0·04709
70	0·29509	0·05512
80	0·35413	0·05904

Normal-capronsaures Calcium.

Zur Bestimmung der in Lösung übergegangenen Gewichtsmenge von Salz wurde die gesättigte Lösung in eine gewogene Platinschale gebracht, durch Schwefelsäure das capronsaure Calcium in Calciumsulfat übergeführt, auf dem Wasserbade abgedampft; der Rückstand wurde durch Abrauchen von überschüssigem H_2SO_4 befreit und bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Die von mir gefundenen Löslichkeitszahlen stimmen im allgemeinen ziemlich überein mit denen Keppich's. Es war aber für mich von Interesse, zu bestimmen, bei welcher Temperatur das Minimum der Löslichkeit zu verzeichnen ist, um in dieser Hinsicht einen Vergleich mit der höheren homologen Säure, der Önanthylsäure, herzustellen. Hiebei fand ich, dass die Löslichkeit des Calciumsalzes beider Säuren bei einer Temperatur von 46 bis 48° am geringsten ist. Da Keppich die Löslichkeit des Calciumsalzes bei dieser Temperatur nicht untersucht hat, musste ich die von demselben aufgestellte Löslichkeitscurve modificiren und für die Löslichkeit zwei Gleichungen aufstellen.

Digitized by Google

Löslichkeitstabellen.

Tabelle III a.

Erwärmungsmethode.

Grad	Gewicht der Lösung	Gewicht des $CaSO_4$	Gewicht des $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$	Gewichtstheile Salz in 100 Theilen Wasser	Berechnet
0°	20·3289	0·2736	0·5431	2·713 *	
16·5	19·8512	0·2452	0·4868	2·483	2·479
28	19·375	0·2274	0·4514	2·358 *	
47	23·1135	0·2563	0·5088	2·226 *	
60	26·7105	0 3327	0·6605	2·504 *	
70·5	22·2087	5 2957	0·58705	2·679 *	

Tabelle III b.

Abkühlungsmethode.

Grad	Gewicht der Lösung	Gewicht des $CaSO_4$	Gewicht des $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$	Gewichtstheile Salz in 100 Theilen Wasser	Berechnet
0°	16 4573	0·2215	0·4397	2·7082	2·713
32	28·4556	0·327	0 6492	2·3083	2·3411
37	24·8758	0·2735	0·5492	2·288	2·283
46·5	23·3965	0·2585	0·5132	2·218	2·220
58	20·2938	0·2552	0·5066	2·485	2·464
73	20·3491	0·2758	0·5476	2·7784	2·7304

Aus den mit * bezeichneten Zahlen der obigen Tabellen habe ich folgende Formeln für die Löslichkeit des Calciumcapronates berechnet.

I. Von 0° bis 47°

$$L = 2·713 - 0·01627\,t + 0·0001257\,t^2$$

Digitized by Google

II. Von 47° bis 70·5°

$$L = 2\cdot226+0\cdot02335(t-47°)-0\cdot0001517(t-47°)^2.$$

Tabelle IV.

Löslichkeits-Zu- und Abnahme von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeits-Zu- und Abnahme von 10 zu 10°.
0°	2·713	
10	2·5629	—0·1501
20	2·438	—0·1249
30	2·3381	—0·0999
40	2·258	—0·0801
50	2·2946	+0·0366
60	2·504	+0·2094
70	2·6828	+0·1788
80	2·8314	+0·1486

Önanthylsaures Silber.

Die für dieses Salz erforderliche Önanthylsäure wurde nach der von Schorlemmer beschriebenen Methode durch Oxydation des käuflich erworbenen Önanthols dargestellt; die gewonnene Säure gieng zwischen 220 bis 221° (corr.) über. Ich unterwarf sie noch einer weiteren Reinigung nach der von Lieben angegebenen Methode, indem ich die Säure mit soviel Natriumlauge versetzte, als nöthig war, um vier Fünftel derselben zu neutralisiren. Das Gemenge wurde destillirt und zwar so lange, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Hierauf wurden drei Fünftel der Säure durch die entsprechende Menge H_2SO_4 freigemacht und überdestillirt, worauf auch das letzte Fünftel in Säure verwandelt wurde. Von der ersten und dritten Fraction stellte ich die Silbersalze her und unterzog sie der Analyse.

Dieselbe ergab folgende Resultate:

Erste Fraction: 0·1564 *g* Silbersalz gaben 0·0712 *g* Ag.
Dritte Fraction: 0·2163 *g* Silbersalz gaben 0·091 *g* Ag.

Digitized by Google

	Gefunden	Berechnet
Erste Fraction	45·52%	
Dritte Fraction.....	45·81%	45·57%

Das Silbersalz der Önanthylsäure wurde durch Kochen eines Gemenges von Säure und Wasser mit Silberoxyd am Rückflusskühler gewonnen. Das önanthylsaure Silber ist einerseits im Wasser sehr wenig löslich, anderseits wird es von demselben nur schwer benetzt. Um daher zuverlässige Resultate erhalten zu können, war es nothwendig, mit einer grösseren Quantität Wasser und entsprechender Menge Substanz gesättigte Lösungen herzustellen, die bis zu drei Stunden bei constanter Temperatur geschüttelt wurden.

Bei diesem Salze erhielt ich wesentlich andere Resultate als Landau, indem ich bedeutend niedrigere Zahlen fand. Da Landau mit einer sehr geringen Menge Substanz Lösungen herstellte (nur mit Hundertstel Gramm), so können die Analysen an und für sich nicht als zuverlässig gelten. Eine Abkühlung bei längerem Filtriren trat nicht ein, indem ich das Luftbad unterdessen geschlossen halten konnte.

Löslichkeitstabellen.

Tabelle Va.

Erwärmungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des Chlorsilbers	des $AgC_7H_{13}O_2$		
2°	326·223	0·0884	0·1465	0·04492*	
21	290·304	0·0978	0·1615	0·05565*	
42	201·5905	0·0895	0·1476	0·07325	0·07386
51	177·914	0·0943	0·1557	0·08751*	
62	246·233	0·1701	0·2719	0·11046	0·11053
73	166·897	0·1476	0·2438	0·1462 *	

Digitized by Google

Tabelle Vb.

Abkühlungsmethode.

Grad	Gewicht der Lösung	Gewicht des Chlorsilbers	Gewicht des $C_7H_{13}O_2$	Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
2°	261·4512	0·0712	0·1177	0·04503	0·04492
23	178·2755	0·0615	0·1016	0·05701	0·05641
42	149·342	0·0662	0·1093	0·07322	0·07386
52	146·376	0·079	0·1306	0·08927	0·08938
66	156·469	0·1239	0·2045	0·1308	0·12280

Aus den mit * bezeichneten Zahlen habe ich folgende Formel für die Löslichkeit des önanthylsauren Silbers berechnet.

$$L = 0{\cdot}04492 + 0{\cdot}0006416\,(t-2°) - 0{\cdot}00000957\,(t-2)^2 + 0{\cdot}0000002905\,(t-2°)^3.$$

Tabelle VI.

Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeits-Zunahme
0°	0·04358	
10	0·04938	0·00580
20	0·05546	0·00608
30	0·06175	0·00629
40	0·07142	0·00967
50	0·08580	0·01438
60	0·10361	0·01781
70	0·13506	0·03145
80	0·16879	0·03373

Digitized by Google

Önanthylsaures Calcium.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit dieses Salzes suchte ich die Löslichkeit bei den einzelnen Temperaturen in möglichst geringen Intervallen zu bestimmen, um feststellen zu können, ob die Löslichkeitscurve thatsächlich so unregelmässig verläuft, wie es bei Landau der Fall ist. Betreffs des Minimums der Löslichkeit erinnere ich an das, was beim capronsauren Calcium erwähnt wurde, dass nämlich die Calciumsalze beider Säuren parallele Löslichkeitscurven zeigen und ihre geringste Löslichkeit um 47° besitzen. Da die Löslichkeit nach den von mir gefundenen Zahlen von 0°—47° stetig abnimmt, hierauf wieder zunimmt, während bei Landau die Löslichkeit innerhalb der Temperaturen von 20—40° nahezu constant bleibt, war es nicht mehr nothwendig, drei Gleichungen aufzustellen. Auch die Löslichkeitscurve nimmt nun einen regelmässigeren Verlauf.

Löslichkeitstabellen.

Tabelle VIIa.

Erwärmungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichtstheile Salz in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des $CaSO_4$	des $Ca(C_7H_{13}O_2)_2$		
0·5°	63·7994	0·2614	0·5728	0 9015*	
10·5	65·3496	0·2625	0·5752	0·8837	0·8812
31	57·2515	0·2185	0·4784	0·8392*	
47·5	65·1216	0·2346	0·5141	0·7923*	
51	54·1895	0·1975	0·4328	0·8016	0·7988
60	51·738	0·1928	0·4224	0·8195*	
66	48·571	0·1825	0·3999	0·8302	0·8326
77·5	51·494	0·2039	0·4468	0·8711*	

Digitized by Google

Tabelle VII b.

Abkühlungsmethode.

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des $CaSO_4$	des $Ca(C_7H_{13}O_2)_2$		
2°	51·9642	0·2116	0·4636	0·8958	0·8931
13	49·836	0·1987	0·4354	0·8769	0·8735
22	46·9172	0·1836	0·40303	0·8624	0·8595
43·5	48·742	0·1820	0·3947	0·8192	0·8168
56	55·2074	0·2035	0·4459	0 8109	0·8068
72	61·0028	0·2371	0·5195	0·8554	0·8516

Aus den mit * bezeichneten Zahlen berechnete ich folgende Formeln für die Löslichkeit des önanthylsauren Calciums.

I. Von 0·5° bis 47·5°

$$L = 0{\cdot}9015 - 0{\cdot}00199007\,(t - 0{\cdot}5°) + 0{\cdot}000001702\,(t - 47{\cdot}5°)^2.$$

II. Von 47·5° bis 77·5°

$$L = 0{\cdot}7923 + 0{\cdot}0020102\,(t - 47{\cdot}5°) + 0{\cdot}00002056\,(t - 47{\cdot}5°)^2.$$

Tabelle VIII.

Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeits-Zunahme von 10 zu 10°
0°	0·9025	
10	0·88374	—0·01876
20	0·86338	—0·02036
30	0·84327	—0·02011
40	0·8256	—0·01767
50	0·7945	—0·0311
60	0·8195	+0·0250
70	0·8479	+0·0284
80	0·8794	+0·0315

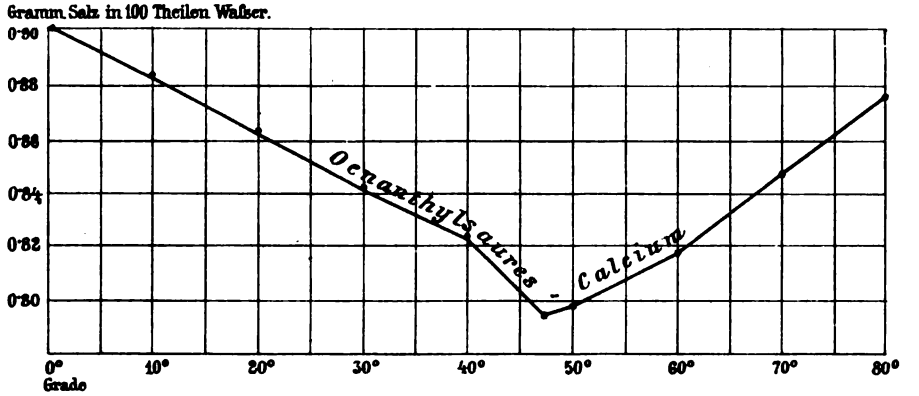
Digitized by Google

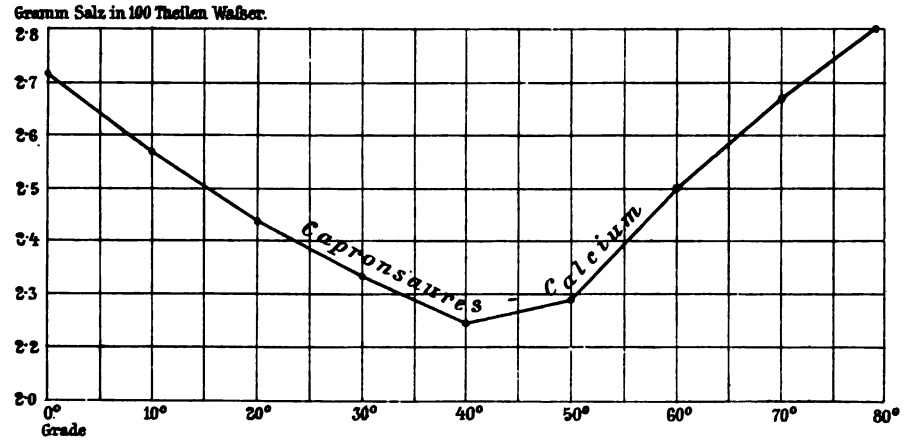
Zur besseren Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse der von mir untersuchten Salze habe ich auf der beiliegenden Tafel die Löslichkeitscurven entworfen.

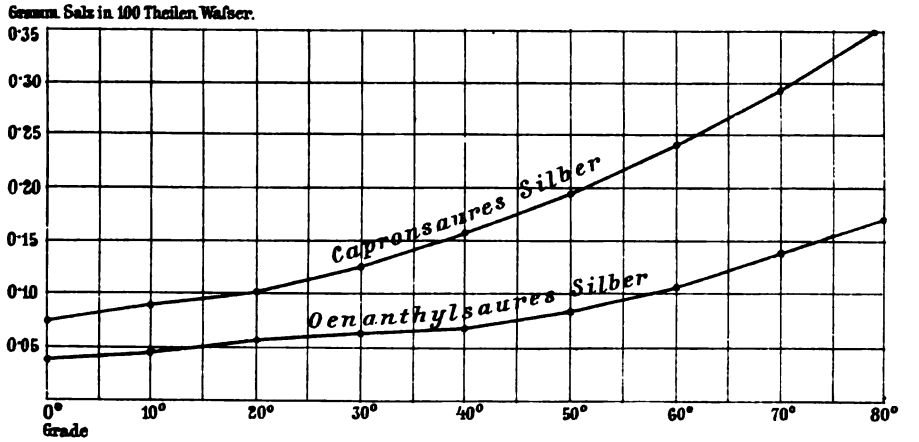
Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, dem hochverehrten Herrn Hofrath Lieben für die mir bei meiner Arbeit zutheil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Digitized by Google







Autor del
Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien

Digitized by Google

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins

(IV. Abhandlung)

von

J. Mauthner und **W. Suida.**

Über die Oxydation von Cholesterin und seinen Abkömmlingen.

Es ist bereits auf verschiedenen Wegen der Versuch gemacht worden, durch Oxydation von Cholesterin einen näheren Einblick in die chemische Beschaffenheit dieses Körpers zu gewinnen. So hat schon vor 50 Jahren Redtenbacher[1] Cholesterin mit Salpetersäure oxydirt und dabei eine in Wasser lösliche, gummiartige Säure, die »Cholesterinsäure« erhalten, deren Silbersalz er nach der damaligen Schreibweise durch die Formel $C_8H_4AgO_5$ ausdrückte. Dieselbe Säure, welche von Redtenbacher[2] auch bei der Oxydation von Choloidinsäure, ferner von Schlieper[3] aus Cholsäure und von Gundelach und Strecker[4] aus Hyocholinsäure erhalten worden ist, war später Gegenstand einer Untersuchung von Tappeiner[5], welcher fand, dass die Cholesterinsäure Redtenbacher's im Wesentlichen ein Gemenge zweier Säuren ist, einer krystallisirten Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_7$, der »Cholesterinsäure« und der »Brenzcholesterinsäure« $C_{11}H_{16}O_5$. Diese beiden Säuren erhielt Tappeiner jedoch nicht aus Cholesterin, sondern aus Cholsäure durch Behandlung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

---

[1] Ann. Chem. Pharm., *57*, 166.

[2] L. c.

[3] Ann. Chem. Pharm., *58*, 375.

[4] Ann. Chem. Pharm., *62*, 205.

[5] Ann. Chem., *194*, 211.

Digitized by Google

Schon vorher hatte W. Loebisch[1] Cholesterin durch das gleiche Oxydationsmittel in eine Säure $C_{24}H_{40}O_6$ übergeführt, welche er als »Oxycholalsäure« bezeichnete.

Latschinoff[2] benützte Permanganat als Oxydationsmittel. Die Producte, welche in Eisessiglösung damit erhalten wurden, waren »Cholestensäure« $C_{25}H_{40}O_4$, »Oxycholestensäure $C_{25}H_{40}O_5$ und Dioxycholestensäure« $C_{25}H_{40}O_6$. Die letztgenannte Säure erklärt Beilstein[3] als höchstwahrscheinlich identisch mit der Oxycholalsäure von Loebisch.

Ausser diesen Säuren erhielt Latschinoff neutrale Producte von harzartiger Beschaffenheit, von denen eines als »Trioxycholesterin« $C_{25}H_{42}O_3$ bezeichnet wurde. Durch Oxydation von Cholesterylacetat erhielt derselbe Autor das Diacetin des Trioxycholesterins: $C_{29}H_{46}O_5$, welches beim Verseifen das in Kalilauge lösliche Trioxycholesterin lieferte. Durch Oxydation des Cholesterins mit durch Eisessig verdünnter rauchender Salpetersäure erhielt Latschinoff endlich eine Verbindung $C_{25}H_{39}N_3O_6$, welche er als Trioxycholesterinsalpetrigsäureester betrachtete.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch erwähnt, dass Reinitzer[4] bei der Behandlung von Cholesterin mit rauchender Salpetersäure in Eisessig einen Nitrokörper mit sauren Eigenschaften erhielt und dass wir[5] ebenfalls bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Cholesterin eine stickstoffhaltige Säure gewinnen konnten, der nach der Analyse des Silber- und Kupfersalzes die Formel $C_{18}H_{27}NO_4$ zukommt.

Bei den im Folgenden zu beschreibenden Oxydationsversuchen, die sich nicht allein auf das Cholesterin, sondern auch auf Derivate desselben ausdehnten, gelangte zunächst ausschliesslich Chromsäure in Eisessiglösung zur Verwendung. Eine Versuchsreihe mit steigenden Mengen des Oxydationsmittels lieferte das Ergebniss, dass sich stets neben Körpern von saurer Beschaffenheit indifferente Substanzen

---

[1] Ber., V, 510.

[2] Ber., *10*, 82; *11*, 1941.

[3] Handbuch, II. Aufl., II. Bd, S. 680.

[4] Monatshefte, IX, 440.

[5] Monatshefte, XV, 110.

Digitized by Google

bilden; mit der Zunahme des einwirkenden Sauerstoffs tritt in den Mengenverhältnissen der Producte eine Verschiebung zu Ungunsten der indifferenten Körper ein.

Bei der Anwendung von einem oder zwei Atomen Sauerstoff für je ein Molekül Cholesterin blieb etwas von dem letzteren unangegriffen. Das günstigste Verhältniss, soweit die indifferenten Producte, die zunächst studirt wurden, in Betracht kommen, war das von sechs Atomen Sauerstoff auf ein Molekül Cholesterin.

Oxydation von Cholesterin mit sechs Atomen Sauerstoff.

Einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Oxydation nimmt der Umstand, ob dieselbe bei Zimmertemperatur oder auf dem kochenden Wasserbade vorgenommen wird. Unsere ersten Versuche wurden in der Wärme ausgeführt; dieselben sollen daher zunächst mitgetheilt werden.

Je 20 *g* entwässertes Cholesterin wurden auf dem Wasserbade in 1—1·5 *l* Eisessig gelöst und diese Lösung in eine warme Lösung von je 21 *g* Chromsäureanhydrid in $^1/_2$—1 *l* Eisessig rasch eingetragen. Dabei tritt sofort eine Reaction ein und die Flüssigkeit nimmt in sehr kurzer Zeit eine reingrüne Farbe an. Nach dem Eingiessen in das mehrfache Volumen verdünnter Kochsalzlösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, der ätherischen Lösung (nach wiederholtem Durchschütteln mit verdünnter Kochsalzlösung) durch Behandlung mit Kalilauge die sauren Substanzen entzogen.

Beim Verdunsten hinterlässt der Äther einen Rückstand von der Farbe und Consistenz des Honigs. Beim Stehen scheiden sich in ziemlich reichlicher Menge krystallinische Massen aus. Zur Isolirung dieser letzteren wurde das Ganze mit wenig Petroleumäther verrieben und das Ungelöste abfiltrirt. Aus dem Filtrate schieden sich beim Stehen immer wieder Krystalle aus, die mit den erstgewonnenen vereinigt wurden.

Die Krystallmasse erwies sich als ein Gemenge von drei Substanzen. Kaltes Benzol entzieht dem Gemenge zwei von diesen Körpern, während der dritte farblos zurückbleibt (Körper *C*). Die Benzollösung hinterlässt beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand. Wird dieser zunächst mit

Digitized by Google

wenig heissem absoluten Alkohol aufgenommen, so gesteht die Lösung beim Erkalten durch Ausscheidung grosser glänzender Krystallblätter. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 80 procentigem Alkohol konnten sie rein erhalten werden (Körper *B*).

Die absolut-alkoholische Mutterlauge von *B* lieferte beim Verdünnen mit Wasser eine Milch, aus der sich allmälig Nadeln eines dritten Körpers *A* ausschieden, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (Lösen in heissem starkem Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur Trübung) farblos und rein erhalten werden.

Das Öl, welches sich neben diesen drei Substanzen in dem indifferenten Theile der Oxydationsproducte findet, trocknet nach längerem Stehen zu einer firniss- oder gummiartigen Masse ein. Eine zur Orientirung vorgenommene Analyse ergab, dass seine Zusammensetzung mit der des Körpers *A* übereinstimmt.

Die Bildung dieses Öles, das eine beträchtliche Schwierigkeit bei der Isolirung der krystallinischen Oxydationsproducte bedingt, liess sich vollständig vermeiden durch die Oxydation bei Ausschluss höherer Temperatur.

Es ist selbstverständlich, dass dabei eine grössere Menge des Lösungsmittels erforderlich ist. Vermischt man die abgekühlte Lösung des Cholesterins (20 *g*) in Eisessig mit einer ebensolchen Lösung von Chromsäureanhydrid (21 *g*), so dauert es mehrere Stunden, bis die Oxydation vollendet ist und die Flüssigkeit grün gefärbt erscheint. Die Entfernung der sauren Substanzen wurde in der früher beschriebenen Weise vorgenommen, die indifferenten Oxydationsproducte blieben vollständig krystallinisch zurück. Ihre Menge betrug von je 20 *g* Cholesterin über 12 *g*, d. i. also etwas mehr als 60%. Bei der Trennung fand sich, dass bei dieser Art der Oxydation nur zwei Körper gebildet werden: *B* und *C*, während *A* nicht nachgewiesen werden konnte.

A. α-Oxycholestenol;[1] $C_{27}H_{42}O_2$.

Das α-Oxycholestenol krystallisirt in schönen farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 180° liegt. Diese Nadeln lösen

[1] Die hier gewählten Namen sollen einstweilen Verwendung finden und die Beziehungen der einzelnen Substanzen zum Cholesterin (Cholestenol),

Digitized by Google

sich in den organischen Lösungsmitteln durchgehends leicht auf. Sie zeigen keine typische Cholestolreaction, wenn man nach dem Vorgange von H. Burchard[1] ihre Lösung in Chloroform mit 10 Tropfen Essigsäureanhydrid und 1—2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es entsteht bloss eine Gelbfärbung mit schöner hellgrüner Fluorescenz.

Mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung reagirt die Substanz nicht. Sie entsteht, wie die Analysen zeigen, aus dem Cholesterin ($C_{27}H_{44}O$) durch Eintritt von einem Atom Sauerstoff und Austritt von zwei Atomen Wasserstoff. Die erhaltenen Werthe sind die folgenden:

I. 0·2953 *g* gaben nach dem Trocknen bei 100° 0·2906 *g* Wasser und 0·8810 *g* Kohlensäure.

II. 0·2724 *g* gaben 0·2652 *g* Wasser und 0·8105 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{42}O_2$	Gefunden	
		I	II
C.....	81·41	81·37	81·15
H.....	10·55	10·93	10·82

Eine äthylenartige Bindung von Kohlenstoffatomen lässt sich auf dem Wege der Bromaddition in dem α-Oxycholestenol nicht mit Sicherheit nachweisen. Bringt man eine Lösung dieser Substanz in Chloroform mit einer ebensolchen Bromlösung zusammen, so findet keine Entfärbung statt. Versucht man die Bromanlagerung in Schwefelkohlenstoff (ein Weg, der in der ganzen Cholesteringruppe gewöhnlich zu besseren Resultaten führt), so tritt wohl sofort Entfärbung der Bromlösung ein, es entwickelt sich jedoch nach ganz kurzer Zeit, bevor noch ein halbes Moleculargewicht Brom zugesetzt ist, Brom-

soweit sie ermittelt werden konnten, zum Ausdruck bringen. Indem wir diese Bezeichnungen wählen, sind wir uns dessen bewusst, dass bei weiterer Erkenntniss möglicherweise eine Änderung derselben erforderlich werden kann. Wir ziehen eine solche, wenn auch vielleicht provisorische Bezeichnung einem Benennen mit Buchstaben u. dergl. vor.

[1] Inaugural-Dissertation, Rostock 1889.

Digitized by Google

wasserstoff in reichlicher Menge. Jedoch auch grössere Brommengen verschwinden rasch unter Bromwasserstoffentwicklung. Es findet demnach hier entweder nur Substitution oder Addition mit sofortiger Wiederabspaltung von Bromwasserstoff statt. Ein krystallinisches Product zu isoliren ist uns nicht gelungen.

Bei der vorsichtigen Oxydation verliert das α-Oxycholestenol zwei Wasserstoffatome und geht dabei in Oxycholestenon über. Wir berichten hierüber weiter unten.

Das α-Oxycholestenol enthält wahrscheinlich nur eine Hydroxylgruppe.[1] Denn bei der Acetylirung mit Essigsäureanhydrid wird nur eine Acetylgruppe aufgenommen. Das Product kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in der Form farbloser Nadeln erhalten werden, welche bei 101 bis 102° schmelzen. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

0·2264 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·2076 *g* Wasser und 0·6574 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{41}O_2.C_2H_3O$	Gefunden
C.....	79·09	79·19
H.....	10·00	10·19

B. Oxycholestenon; $C_{27}H_{40}O_2$.

Der früher mit *B* bezeichnete, das Hauptproduct des Indifferenten ausmachende Körper bildet in reinem Zustande grosse, dem Cholesterin nicht unähnliche Blätter. Gewöhnlich haftet diesen Krystallen hartnäckig eine Spur einer gelben Verunreinigung an, die jedoch auf die Analysen keinen weiteren Einfluss hat. Die Substanz schmilzt bei 122—123° C. Sie löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht auf, ist jedoch im Allgemeinen etwas weniger löslich als das früher beschriebene α-Oxycholestenol.

---

[1] Ob diese Hydroxylgruppe identisch ist mit jener, welche schon im Cholesterin enthalten ist, wagen wir vorläufig nicht zu entscheiden.

Digitized by Google

Die Analyse des Körpers von verschiedenen Darstellungen ergab, dass ihm die Formel $C_{27}H_{40}O_2$ zukommt.

I. 0·2487 *g* gaben nach dem Trocknen bei 100° 0·2299 *g* Wasser und 0·7430 *g* Kohlensäure.

II. 0·2941 *g* gaben 0·2784 *g* Wasser und 0·8831 *g* Kohlensäure.

III. 0·2657 *g* gaben 0·2494 *g* Wasser und 0·7967 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{40}O_2$	Gefunden: I	II	III
C.....	81·82	81·48	81·89	81·78
H	10·10	10·27	10·52	10·43

Die auf kryoskopischem Wege in Naphtalin (Const. = 70) ausgeführte Bestimmung des Moleculargewichtes ergab folgende Zahlen:

	Substanz	Naphtalin	Erniedrigung	Moleculargewicht gefunden	berechnet
I.	0·1501 *g*	15 *g*	0·175°	400	396
II.	0·3162 *g*	15 *g*	0·380°	388	—

Die Substanz besitzt eine Carbonylgruppe, welche zweifellos aus der Hydroxylgruppe des α-Oxycholestenols hervorgeht und wahrscheinlich eine Ketongruppe ist. Das Oxycholestenon liefert nämlich mit Phenylhydrazin ein sehr charakteristisches Hydrazon. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung der Substanz Phenylhydrazin, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tief gelb und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung kleiner, sternförmig gruppirter, goldgelb gefärbter Kryställchen; wenige Tropfen Eisessig beschleunigen die Ausscheidung wesentlich. Das Hydrazon ist in Alkohol sehr schwer löslich und kann durch Auflösen in Chloroform und Versetzen der Lösung mit dem mehrfachen Volumen Alkohol in flachen goldgelben Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 271° C., bei welcher Temperatur auch Zersetzung eintritt. Charakteristisch ist die intensive, prachtvolle,

Digitized by Google

violettrothe Färbung, welche eine Lösung des Hydrazons in concentrirter Schwefelsäure zeigt.

Bevor uns noch die Isolirung des Oxycholestenons aus dem Gemenge der indifferenten Oxydationsproducte gelungen war, hatten wir dieses Hydrazon bereits kennen gelernt; auf Producte dieser Provenienz beziehen sich die Analysen I, II und IV, während die Substanz für die Analysen III und V aus reinem Oxycholestenon gewonnen war. Die Ergebnisse dieser Analysen sind die folgenden:

I. 0·2797 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegtem Bleihyperoxyd 0·2352 *g* Wasser und 0·8297 *g* Kohlensäure.

II. 0·2201 *g* gaben 0·1859 *g* Wasser und 0·6558 *g* Kohlensäure.

III. 0·2074 *g* gaben 0·1707 *g* Wasser und 0·6169 *g* Kohlensäure.

IV. 0·3589 *g* gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat[1] 18·2 *cm*³ Stickstoff bei 21·5° C. und 757·5 *mm* Druck.

V. 0·3158 *g* gaben 17·0 *cm*³ Stickstoff bei 20° C. und 742 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{33}H_{46}N_2O$	Gefunden				
		I	II	III	IV	V
C	81·48	80·90	81·26	81·12	—	—
H	9·47	9·34	9·38	9·15	—	—
N	5·76	—	—	—	5·78	6·05

Ein Versuch, das Oxycholestenon mit Essigsäureanhydrid zu acetyliren, ergab ein negatives Resultat. Das erhaltene Product zeigte noch die Eigenschaften des Ausgangsmateriales, sowie dessen Zusammensetzung:

0·2100 *g* gaben 0·1971 *g* Wasser und 0·6257 *g* Kohlensäure.

[1] Kupferoxyd lieferte immer zu hohe Werthe, da dem Stickstoff ein unverbrannter Kohlenwasserstoff beigemengt war.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{27}H_{39}O_2.C_2H_3O$	$C_{27}H_{40}O_2$	
C.....	79·45	81·82	81·26
H	9·59	10·10	10·43

Auch ein Versuch mit Acetylchlorid lieferte keine Acetylverbindung. Wohl findet beim Erwärmen des Gemenges der beiden Körper eine Reaction statt, doch hat das entstehende Product, welches in schönen grossen Prismen krystallisirt, eine Zusammensetzung, die wesentlich von der eines Acetates abweicht.

Von sonstigen Reactionen des Oxycholestenons sei erwähnt, dass dasselbe die Cholestolreaction ebenfalls nicht in typischer Weise zeigt. Es tritt auch hier Gelbfärbung mit grüner Fluorescenz ein; später wird die Farbe der Lösung nur schwach röthlich mit olivbrauner Fluorescenz, und nach eintägigem Stehen besitzt die abgesetzte Schwefelsäure eine tief-indigblaue Färbung.

Erwärmt man Oxycholestenon in alkoholischer Lösung mit etwas concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade, so nimmt die Flüssigkeit allmälig eine schön rosenrothe Färbung mit zinnoberrother Fluorescenz an. Die Lösung zeigt einen starken Absorptionsstreifen in Gelb und einen schwachen Streifen in Grün.

Das Oxycholestenon enthält um zwei Atome Wasserstoff weniger als das α-Oxycholestenol; es enthält die in dem letzteren durch Essigsäureanhydrid nachweisbare Hydroxylgruppe nicht mehr und reagirt endlich unter Wasseraustritt mit Phenylhydrazin; es steht somit zu dem Oxycholestenol in dem Verhältnisse des Ketons zu dem zugehörigen Alkohole. Dass das α-Oxycholestenol sich in der That leicht und sogar quantitativ in das Oxycholestenon überführen lässt, lehrte ein Oxydationsversuch.

Reines α-Oxycholestenol wurde in Eisessiglösung mit der einem Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure auf dem Wasserbade oxydirt und das abgeschiedene krystallinische Product in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin versetzt.

Digitized by Google

Es schied sich nahezu die berechnete Menge des schwer löslichen Hydrazons vom Schmelzpunkte 271° C. aus. Eine Stickstoffbestimmung darin ergab:

0·3211 *g* gaben 16·4 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 741·8 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	5·76	5·74

Von Wichtigkeit war es, zu ermitteln, ob in dem Oxycholestenon die ungesättigte Gruppe des Cholesterins noch erhalten ist oder nicht, umsomehr, als das α-Oxycholestenol eine sichere Entscheidung über diesen Punkt nicht zuliess. Eine glatte Bromanlagerung liess sich auch hier nicht erzielen, da ebenfalls, wenn auch schwächere Entwicklung von Bromwasserstoff eintritt. Beim Eintragen von Bromlösung in eine Schwefelkohlenstofflösung des Oxycholestenons verschwindet die Farbe des Broms, dagegen färbt sich die Flüssigkeit allmälig braun. In dem nach Entfernen des Schwefelkohlenstoffes zurückbleibenden Reactionsproduct findet sich eine relativ geringe Menge eines krystallisirten bromhältigen Productes. Dasselbe kann gewonnen werden, indem man das Rohproduct in Äther löst, mit Alkohol stehen lässt und von dem sich ausscheidenden dunkelgefärbten Öl wiederholt abgiesst. Später setzt die alkoholisch-ätherische Lösung ein Gemenge von hellgefärbtem Öl mit Krystallnadeln ab, welches durch rasches Behandeln mit Petroleumäther, worin das Öl viel leichter löslich ist, getrennt werden kann. Die Krystalle können durch Auskochen mit verdünntem Alkohol und Umkrystallisiren aus Ätheralkohol gereinigt werden, wobei sie schliesslich in der Form langer Nadeln vom Schmelzpunkt 167—168° C. farblos erhalten werden. Eine Brombestimmung ergab:

0·1963 *g* gaben 0·1331 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{27}H_{40}Br_2O_2$	$C_{27}H_{38}Br_2O_2$	
Br.....	28·72	28·82	28·85

Digitized by Google

Wir müssen es unentschieden lassen, ob hier eine Addition oder eine Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch Brom erfolgt ist. Die Zahlen für die beiden möglichen Producte fallen viel zu nahe zusammen, als dass sie entscheidend wären und der wenig glatte Verlauf der Reaction lässt ebenfalls ein bestimmtes Urtheil in der einen oder der anderen Richtung nicht zu.

Es ist auffallend, dass die Fähigkeit des Oxycholestenons, mit Phenylhydrazin unter Bildung eines in Alkohol unlöslichen Hydrazons zu reagiren, durch die Bromirung verloren geht. Bei dem Versuch der Gewinnung eines solchen Productes tritt nur der Farbenumschlag in Gelb, nicht aber die Ausscheidung von Krystallen ein.

Es war ferner von Interesse, die Oxydirbarkeit des Oxycholestenons näher zu prüfen. Es ergab sich zunächst, dass in der Wärme ammoniakalische Silberlösung durch eine alkoholische Oxycholestenonlösung wenigstens innerhalb kürzerer Zeit nicht reducirt wird. Die Behandlung mit Chromsäure in Eisessig in dem Verhältniss von zwei Atomen Sauerstoff pro Molekül ergab, dass bei Zimmertemperatur keine sichtliche Einwirkung stattfindet; erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Farbe der Lösung rein grün. Die Trennung des Indifferenten von den sauren Producten geschah in gewöhnlicher Weise. Das erstere war einheitlich und konnte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol durch Schmelzpunkt, Hydrazonreaction und Analyse als unverändertes Oxycholestenon identificirt werden. Die letztere ergab:

0·2160 *g* lieferten 0·2020 *g* Wasser und 0·6457 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{40}O_2$	Gefunden
C.....	81·82	81·52
H	10·10	10·39

Der saure Antheil des Reactionsproductes war eine zähflüssige Masse, die in ammoniakhaltigem Wasser gelöst mit

Digitized by Google

Kupfer- und Calciumsalzlösungen unlösliche Niederschläge lieferte.

Das dunkelgrüne, voluminöse Kupfersalz wurde nach sorgfältigem Waschen der Analyse unterzogen, wobei die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung Zahlen ergab, die mit den für die Formel $C_{27}H_{40}CuO_5$ berechneten in guter Übereinstimmung stehen. (Die Kupferbestimmung ging verloren.)

0·2239 *g* des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0·1630 *g* Wasser und 0·5227 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{40}CuO_5$	Gefunden
C.....	63·88	63·67
H	7·89	8·09

Eine Säure $C_{27}H_{42}O_5$ würde der (auf die berichtigte Cholesterinformel bezogenen) Oxycholestensäure von Latschinoff entsprechen.

C. Oxycholestendiol; $C_{27}H_{42}O_3$.

Der in kaltem Benzol unlösliche Theil der indifferenten Oxydationsproducte liess sich aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisiren und in der Form eines farblosen Krystallpulvers, in vollkommen reinem Zustande als kleine Prismen vom Schmelzpunkte 231° C. gewinnen. Die Substanz ist auch in Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur sehr schwer löslich; in Äther löst sie sich relativ leicht auf. Die Analyse der Substanz von verschiedenen Darstellungen und die Moleculargewichtsbestimmung führten zu der Formel $C_{27}H_{42}O_3$.

I. 0·2157 *g* gaben bei 100° getrocknet 0·2010 *g* Wasser und 0·6199 *g* Kohlensäure.
II. 0·1954 *g* gaben 0·1848 *g* Wasser und 0·5616 *g* Kohlensäure.
III. 0·2396 *g* gaben 0·2232 *g* Wasser und 0·6862 *g* Kohlensäure.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{42}O_3$	Gefunden		
		I	II	III
C.....	78·26	78·37	78·38	78·11
H	10·14	10·35	10·54	10·35

Die Moleculargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Naphtalin ergab:

	Substanz	Naphtalin	Erniedrigung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
I.	0·2534 *g*	15 *g*	0·300°	394	414
II.	0·4300 *g*	15 *g*	0·485°	414	

Wir halten es für geboten, besonders zu betonen, dass die vorliegende Verbindung sich weder in kalter, noch in heisser wässeriger Kalilauge löst, somit unmöglich mit dem von Latschinoff[1] erhaltenen Trioxycholesterin identisch sein kann. Die Substanz zeigt ebenso wie die beiden vorher beschriebenen Verbindungen keine typische Cholestolreaction. Beim Versuch derselben tritt zunächst Gelbfärbung mit grüner Fluorescenz ein, später nimmt die Flüssigkeit eine schwach rothe Färbung mit gelber Fluorescenz an, so dass sie lebhaft an eine Eosinlösung erinnert.

Beim Zusammenbringen der Substanz mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung entsteht kein unlösliches Hydrazon. Sie lässt sich aber mit Leichtigkeit in Oxycholestenon überführen, wenn man wasserentziehende Mittel darauf einwirken lässt. Alkoholische Kalilauge, Schwefelsäure oder Salzsäure sind dazu geeignet. Setzt man z. B. zur Lösung des Oxycholestendiols etwas alkoholische Salzsäure, so tritt in der Wärme sofort die beim Oxycholestenon erwähnte rothe Färbung ein und nach dem Abdampfen der Salzsäure erhält man auf Zusatz von Phenylhydrazin zur alkoholischen Lösung des Rückstandes reichliche Mengen von Oxycholestenon-Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 272° C.

Neben dem Oxycholestenon entsteht bei dieser Reaction noch eine zweite Verbindung, die vorläufig nicht näher untersucht wurde.

[1] L. c.

Digitized by Google

Der leichte Übergang der Verbindung $C_{27}H_{42}O_3$ in das Oxycholestenon unter Wasserabspaltung lässt es als unzweifelhaft erscheinen, dass wir es hier mit einem Glycol, und zwar mit einem solchen, das die beiden Hydroxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen enthält, also mit einem α-Glycole zu thun haben. Wir nennen die Verbindung darum Oxycholestendiol.

Durch den leichten Übergang dieser Verbindung in einen Körper mit einer Carbonylgruppe erscheint die Glycolnatur derselben so sichergestellt, dass an dieser Annahme auch der Umstand nichts ändern kann, dass es bisher nicht gelungen ist, ein Diacetat davon darzustellen. Bei der Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid findet theilweise Wasserabspaltung statt, zum Theile wird das Oxycholestendiol unverändert zurückgewonnen. Nach der Entfernung des Essigsäure-Anhydrides durch Alkohol gibt der Rückstand, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, Krystalle, deren Schmelzpunkt und Analyse zeigte, dass das Ausgangsmaterial wieder unverändert vorlag:

0·2264 *g* gaben 0·2110 *g* Wasser und 0·6482 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{27}H_{41}O_3.C_2H_3O$	$C_{27}H_{42}O_3$	
C.....	76·32	78·26	78·08
H	9·65	10·14	10·36

Die alkoholische Lösung des Reactionsproductes gab anderseits auf Zusatz von Phenylhydrazin das charakteristische Phenylhydrazon des Oxycholestenons.

Kein besseres Resultat wurde erzielt, als der Versuch der Acetylirung mit Acetylchlorid wiederholt wurde. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Acetylchlorides blieb ein gelber amorpher Rückstand, in Alkohol leicht löslich, der auf keine Weise krystallisirt erhalten werden konnte. Die alkoholische Lösung dieses Rückstandes zeigte keine Hydrazonreaction. Wahrscheinlich enthält dieser Rückstand ein Diacetat, denn wenn man nach der Einwirkung des Acetylchlorides auf das Oxycholestendiol das überschüssige Chlorid durch Eingiessen

Digitized by Google

in Alkohol zerlegt, so bilden sich — offenbar in Folge einer verseifenden und wasserabspaltenden Einwirkung der entstandenen Salzsäure — reichliche Mengen von Oxycholestenon, dessen Gegenwart wieder durch die Herstellung des bei 271° C. schmelzenden Phenylhydrazons festgestellt wurde.

Bezüglich der Bromadditionsfähigkeit ist zu berichten, dass das Oxycholestendiol in seinen (allerdings sehr verdünnten) Lösungen in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff eine solche Fähigkeit nicht mit Sicherheit erkennen lässt.

Oxydation des Cholesterins mit 24 Atomen Sauerstoff.

Es war naheliegend, durch Weitertreiben der Oxydation den Versuch zu unternehmen, ob es gelingt, die indifferenten Oxydationsproducte gänzlich zum Verschwinden zu bringen und zu Säuren von vielleicht niedrigerer Moleculargrösse zu gelangen.

Ein vorläufiger Versuch lehrte, dass auch bei Anwendung von 24 Atomen Sauerstoff auf ein Molekül Cholesterin ein indifferentes Product entsteht. Nach der Abtrennung der sauren Substanzen hinterliess nämlich der Äther einen krystallinischen Rückstand, der beim Umkrystallisiren aus Alkohol mikroskopische Krystalle lieferte, die bei 171° C. schmelzen, aber schon unterhalb dieser Temperatur sintern und durchscheinend werden. Die Substanz, welche kein in Alkohol unlösliches Phenylhydrazon liefert, entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel $C_{27}H_{40}O_5$.

Die daneben entstandene Säure lieferte ein Kupfersalz in der Form eines blaugrünen voluminösen Niederschlages, der beim Erhitzen nicht zusammenschmilzt und bei der Analyse Zahlen lieferte, die gut auf die Formel $C_{19}H_{30}CuO_5$ stimmen.

Oxydation des Cholesterylacetates.

Auffallend schwerer als bei dem Cholesterin verläuft die Oxydation des Cholesterylacetates unter den gleichen Bedingungen. Versetzt man nämlich eine lauwarme Lösung des Esters in Eisessig mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig (1 Molekül : 6 Atome O), so bleibt die ursprüngliche Farbe des Gemenges durch viele Stunden unverändert, und es bedarf

Digitized by Google

längeren Erwärmens auf dem Wasserbade, um reine Grünfärbung herbeizuführen. Die Trennung in indifferente und saure Producte wurde in der üblichen Weise vorgenommen, die ersteren bleiben schön krystallisirt mit sehr geringen Verunreinigungen zurück. Es sind zwei Substanzen, die sich auf folgende Weise trennen liessen. Zunächst wurde durch Auflösen in Alkohol und Zusatz von Wasser zur heissen Lösung bis zur beginnenden Trübung das Ganze einmal umkrystallisirt. Wurde nun das so gereinigte Product aus 80%igem Weingeist nochmals umkrystallisirt, so erschienen beim Erkalten kleine, schön ausgebildete Täfelchen *(A)*, während die Mutterlauge auf Zusatz von Wasser feine Nadeln fallen liess, die sich sowohl dem Äusseren, wie der Zusammensetzung nach von dem Hauptproducte wesentlich unterschieden: Körper *B*. Ein gutes Trennungsmittel für beide Substanzen bildet auch 75%iger Methylalkohol, in welchem *A* sehr wenig, *B* viel leichter löslich ist.

A. β-Oxycholestenolacetat, $C_{27}H_{41}O_2.C_2H_3O$.

Die viereckigen Täfelchen dieser Substanz schmelzen bei 152—153° C. Weder in Chloroform noch in Schwefelkohlenstoff addirt sie Brom; ebenso wenig liefert sie ein in Alkohol unlösliches Phenylhydrazon.

Die Analyse gab Werthe, welche mit der Formel $C_{29}H_{44}O_3$ in guter Übereinstimmung stehen, d. i. also mit dem Acetate eines Körpers von der Zusammensetzung $C_{27}H_{42}O_2$.

I. 0·2810 *g* gaben 0·2585 *g* Wasser und 0·8129 *g* Kohlensäure.

II. 0·2745 *g* gaben 0·2550 *g* Wasser und 0·7942 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{41}O_2.C_2H_3O$	Gefunden I	Gefunden II
C	79·09	78·90	78·91
H	10·00	10·22	10·32

Digitized by Google

Ein Versuch, durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid eine weitere Acetylgruppe einzuführen, ergab ein negatives Resultat.

Die gleiche Formel wie dem vorliegenden Körper kommt auch dem Acetat des α-Oxycholestenols zu, doch sind diese beiden Substanzen nicht identisch, sondern isomer. Während das auf S. 570 beschriebene Acetat der α-Verbindung Nadeln vom Schmelzpunkt 101—102° liefert, bildet das eben besprochene Acetat aus Essigsäure-Cholesterylester kleine viereckige Täfelchen oder flache Prismen von einem um 50° höher liegenden Schmelzpunkt. Auch durch die Cholestolreaction unterscheiden sich die beiden Verbindungen: das aus Cholesterylacetat erhaltene Product zeigt nämlich schöne, nur etwas weniger intensive Reaction als das Cholesterin selbst oder sein Acetat. Einen weiteren Unterschied bietet das Verhalten des durch Verseifen erhaltenen

β-Oxycholestenols; $C_{27}H_{42}O_2$.

Dasselbe wird aus seinem Acetat erhalten, wenn man das letztere in methylalkoholischer Lösung mit verdünnter Natriummethylatlösung durch $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde in gelindem Sieden erhält. Durch Verdünnen mit Wasser, Aufnehmen in Äther und Verdunsten des Lösungsmittels wird ein krystallinisches Product gewonnen, das aus 75%igem Methylalkohol in Form eines Filzes von äusserst feinen Nadeln erhalten werden kann. Auch diese Substanz addirt weder in Schwefelkohlenstoff, noch in Chloroform Brom und gibt kein Phenylhydrazon. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 157° C. und lässt diese Substanz von dem bei 180° schmelzenden α-Oxycholestenol unterscheiden. Die Analyse ergab:

0·2259 *g*, bei 100° getrocknet, lieferten 0·2214 *g* Wasser und 0·6746 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{42}O_2$	Gefunden
C.....	81·41	81·44
H.....	10·55	10·89

Digitized by Google

Durch Oxydation mit Chromsäure und Behandeln des Productes mit Phenylhydrazin wird aus dem β-Oxycholestenol kein Hydrazon erhalten.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das β-Oxycholestenolacetat, wenn man die Verseifung nicht mit verdünnter Natriummethylatlösung, sondern mit ungefähr dem gleichen Gewichte Kaliumhydroxyd in Äthylalkohol vornimmt. Die Mischung wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit dunkelbraun färbte. Die durch Verdünnen mit Wasser gefällte und in Äther aufgenommene krystallinische Substanz, welche dabei resultirt, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 80%igem Alkohol in reinem Zustande gewonnen. Sie stellt schöne farblose Blättchen vor, deren Schmelzpunkt bei 112° C. liegt und die in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff lebhaft Brom addiren.

Die Analyse dieser Verbindung von zwei verschiedenen Darstellungen ergab folgende Werthe:

I. 0·2293 *g* gaben 0·2212 *g* Wasser und 0·7129 *g* Kohlensäure.
II. 0·2458 *g* gaben 0·2397 *g* Wasser und 0·7646 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{40}O$	Gefunden	
		I	II
C	85·26	84·79	84·84
H	10·53	10·72	10·84

Aus diesen Zahlen, zusammengehalten mit der Fähigkeit, beträchtliche Mengen von Brom zu addiren, ein Verhalten, welches dem β-Oxycholestenol und seinem Acetat abgeht, ergibt sich, dass bei der Einwirkung von Ätzkali nicht allein ein Ersatz der Acetylgruppe durch Wasserstoff stattfindet, sondern dass gleichzeitig Wasserabspaltung unter Entstehung einer äthylenartigen Bindung eintritt. Wir bezeichnen diesen Körper mit dem Namen Oxycholesterylen. Die Cholestolreaction zeigt diese Verbindung nicht;

Digitized by Google

die Lösung nimmt eine gelbliche Färbung mit grüner Fluorescenz an.

Versetzt man eine Lösung des Oxycholesterylens in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff mit der berechneten Menge einer Bromlösung, so wird das Brom, wie schon erwähnt, glatt aufgenommen. Aus dem Chloroform liess sich ein krystallisirtes Product nicht gewinnen, dagegen konnte aus Schwefelkohlenstoff das Dibromid nahezu rein erhalten werden.

Löst man den Rückstand in warmem Aceton unter Zusatz von Wasser bis zur Trübung, so fällt beim Erkalten eine gelatinös aussehende Masse heraus, die aus einem Filz mikroskopischer, äusserst feiner Nädelchen besteht. Im Capillarröhrchen erhitzt, zersetzt sich die Substanz plötzlich bei 91 bis 92° C. unter lebhafter Gasentwicklung und Dunkelfärbung.

Bei der schwierigen Reinigung dieses Dibromids lieferte die Analyse Zahlen, die wohl etwas mehr als gewöhnlich von den berechneten abweichen, doch immerhin eindeutig erscheinen:

I. 0·2049 *g* der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·1430 *g* Wasser und 0·4551 *g* Kohlensäure.

II. 0·2203 *g* gaben 0 1485 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{40}Br_2O$	Gefunden I	Gefunden II
C	60·05	60·58	—
H	7·41	7·75	—
Br	29·57	—	28·69

B.

Der aus der Mutterlauge des β-Oxycholestenol-Acetates gewonnene Körper wurde aus 75%igem Methylalkohol umkrystallisirt und, wie schon erwähnt, in Form feiner Nadeln erhalten. Er schmilzt bei 154°, nachdem er schon bei 142° anfängt, durchscheinend zu werden. Die Analyse liess es unentschieden, ob der Verbindung die Formel $C_{29}H_{46}O_4$ oder die um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel zukommt.

Digitized by Google

I. 0·2672 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2416 *g* Wasser und 0·7389 *g* Kohlensäure.

II. 0·2590 *g* gaben 0·2351 *g* Wasser und 0·7185 *g* Kohlensäure.

III. 0·2406 *g* gaben 0·2157 *g* Wasser und 0·6652 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden:		
	$C_{29}H_{44}O_4$	$C_{29}H_{46}O_4$	I	II	III
C.....	76·32	75·98	75·42	75·66	75·40
H	9·65	10·04	10·05	10·09	9·96

Auch das Product der Verseifung dieses Körpers, welches durch Behandlung mit verdünnter Natriummethylatlösung erhalten wurde, bot keine Entscheidung für eine der beiden Formeln.

Dieses Verseifungsproduct bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Blättchen, die bei 202° etwas durchscheinend werden und bei 217—218° C. unter Bräunung schmelzen. Die Analyse ergab:

0·2232 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2203 *g* Wasser und 0·6394 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{27}H_{42}O_3$	$C_{27}H_{44}O_3$	
C.....	78·26	77·88	78·13
H.....	10·14	10·58	10·96

Sowohl dieser Körper wie sein im Vorstehenden beschriebenes Acetat geben bei der Anstellung der Cholestolreaction nur eine gelbliche Lösung mit grüner Fluorescenz.

Als charakteristisch müssen wir hervorheben, dass diese Substanz bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge im Gegensatze zu dem früher besprochenen Oxycholestendiol nicht in ein Keton übergeführt werden kann. Wir erhielten aus dem Reactionsproduct mit Phenylhydrazin kein Hydrazon.

Digitized by Google

Im Anschlusse an das Vorstehende berichten wir ganz kurz, dass ein gleichartiger Versuch der Oxydation von Cholesterylbenzoat neben wenig sauren Körpern eine indifferente Substanz ergab, die sich als das Benzoat einer Verbindung erwies, deren Zusammensetzung ebenfalls durch $C_{27}H_{42}O_3$ oder $C_{27}H_{44}O_3$ ausgedrückt werden kann. Im Übrigen zeigte der Versuch, dass das Benzoat als Ausgangsmaterial bei der Oxydation keine wesentlichen Vortheile bietet.

Oxydation von Cholesterylchlorid.

In ganz analoger Weise, wie die vorher beschriebenen Oxydationen, wurde auch diejenige des Cholesterylchlorids vorgenommen und das Product in saure und indifferente Substanzen getrennt. Das Gemenge der letzteren war krystallinisch und bestand zum Theil aus unverändertem Cholesterylchlorid neben einer viel leichter löslichen, in Nadeln krystallisirenden Substanz, dem Oxychlorcholesten $C_{27}H_{41}ClO$. Diese Verbindung lässt sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen und schmilzt dann bei 121—122° C., wobei sie schon bei 112° zu sintern anfängt und allmälig durchscheinend wird. Sie addirt in Chloroformlösung kein Brom. Die Analyse von zwei Producten verschiedener Darstellung ergab:

I. 0·2569 *g* gaben 0·2381 *g* Wasser und 0·7373 *g* Kohlensäure.
II. 0·2283 *g* gaben 0·2094 *g* Wasser und 0·6551 *g* Kohlensäure.
III. 0·3255 *g* gaben 0·0981 *g* Chlorsilber und 0·0117 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{41}ClO$	Gefunden		
		I	II	III
C.....	77·82	78·27	78·26	—
H	9·85	10·30	10·19	—
Cl	8·49	—	—	8·63

Ein Acetylirungsversuch, der mit dem Oxychlorcholesten und Essigsäureanhydrid angestellt wurde, ergab eine in fett-

Digitized by Google

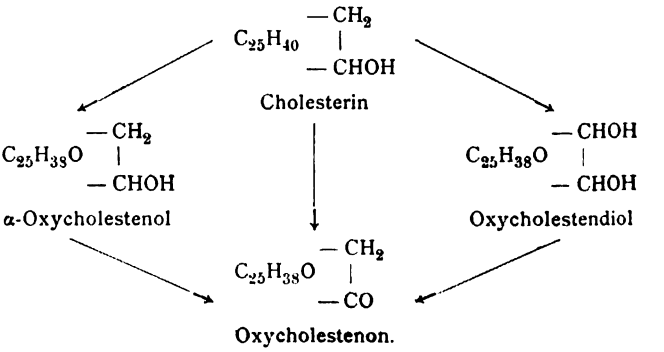
glänzenden Blättchen krystallisirende Substanz, die jedoch in ihrer Zusammensetzung nicht einem Acetat entsprach.

Überblicken wir die im Vorgehenden beschriebenen neutralen Oxydationsproducte, die wir aus dem Cholesterin, dem Acetat und dem Chlorid gewinnen konnten, so ergibt sich Folgendes: Das dem Cholesterin zunächststehende Product ist das α-Oxycholestenol. Es unterscheidet sich von dem Cholesterin dadurch, dass es zwei Atome Wasserstoff weniger und ein Atom Sauerstoff mehr enthält; es besitzt die Natur eines wahrscheinlich einwerthigen secundären Alkohols. In nächster Beziehung zu dem α-Oxycholestenol steht das Oxycholestenon, ein Körper, der die Eigenschaften eines Ketons zeigt, dessen Carbonylgruppe aus der Alkoholgruppe des α-Oxycholestenols hervorgeht.

Das Keton enthält keine durch Acetylirung nachweisbare Hydroxylgruppe. Bei der vorsichtigen Oxydation liefert es, offenbar durch Öffnung eines Ringes, als nächstes Oxydationsproduct eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt und fünf Atomen Sauerstoff.

Gleichfalls in naher Beziehung zu dem Oxycholestenon steht das Oxycholestendiol, da dieses durch Wasserabspaltung glatt in das erstere übergeht und somit zweifellos die Natur eines α-Glycols besitzt.

Die folgenden Formeln sind ein Versuch, die Beziehungen dieser Körper in einfacher Weise zum Ausdruck zu bringen:



Digitized by Google

Liess sich auf diese Weise die Rolle einzelner Sauerstoffatome mit einiger Sicherheit ermitteln, so müssen wir anderseits besonders hervorheben, dass dies in Bezug auf je ein Sauerstoffatom in jedem dieser neutralen Oxydationsproducte des Cholesterins bisher nicht gelungen ist. In allen drei Verbindungen ist ein Sauerstoffatom enthalten, das wahrscheinlich an Stelle von zwei Wasserstoffatomen eingetreten ist, aber weder einer Hydroxyl- noch einer Carbonylgruppe anzugehören scheint. Es ist möglicherweise in ätherartiger (äthylenoxydartiger) Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatome eingeschoben.

Schwer zu deuten sind auch die neutralen Oxydationsproducte des Cholesterylacetates. Auch hier entstehen gleichzeitig zwei verschiedene Producte, das Acetat eines Körpers mit zwei Atomen und jenes von einem Körper mit drei Atomen Sauerstoff. Der erstere besitzt die gleiche Zusammensetzung wie das α-Oxycholestenol, enthält wahrscheinlich ebenfalls nur eine, und zwar dieselbe Hydroxylgruppe wie das Cholesterin, ist jedoch in seinen Eigenschaften und Verhalten verschieden von dem α-Oxycholestenol. Es liegt also eine Isomerie vor, die möglicherweise durch eine Verschiedenheit in der Stellung des zweiten Sauerstoffatomes bedingt ist. Besonders bemerkenswerth ist bei dieser Substanz die leichte Abspaltung von Wasser und der Übergang in einen der um zwei Wasserstoffe ärmeren Reihe zugehörigen Körper.

Über den zweiten, in geringer Menge gleichzeitig aus dem Cholesterylacetat entstehenden neutralen Körper $C_{27}H_{44}O_3$ oder $C_{27}H_{42}O_3$ lässt sich vorläufig nur aussagen, dass derselbe nicht identisch sein kann mit dem Oxycholestendiol, da er durch wasserentziehende Mittel kein Oxycholestenon liefert. Die unverhältnissmässig schwieriger verlaufende Oxydation des Cholesterylchlorids lieferte das Oxychlorcholesten, $C_{27}H_{41}ClO$, dessen Sauerstoff wahrscheinlich gleichfalls dieselbe Rolle spielt wie das undefinirte Sauerstoffatom in den neutralen Oxydationsproducten des Cholesterins.

Bei keinem der beschriebenen directen Oxydationsproducte der Cholesterinkörper liess sich mit Sicherheit durch Brom der Fortbestand einer äthylenartigen Doppelbindung von Kohlenstoffatomen constatiren.

Digitized by Google

Saure Oxydationsproducte.

Über die Säuren, welche bei der Oxydation des Cholesterins und seiner Derivate mit Chromsäure in dem Verhältniss von sechs Atomen Sauerstoff zu einem Molekül der zu oxydirenden Substanz gebildet werden, wollen wir vorläufig nur kurz das Folgende mittheilen, da dieselben noch den Gegenstand eines eingehenderen Studiums bilden. In allen Fällen resultiren amorphe, gummiartige, theilweise zu einer spröden, leicht zerreiblichen Masse eintrocknende Substanzen, aus denen Salze der schweren Metalle in der Form voluminöser Niederschläge ohne erkennbare krystallinische Structur erhalten wurden. Gewöhnlich dienten zu den Analysen die Kupfer- oder Silbersalze.

Der saure Antheil der Oxydationsproducte des Cholesterins liess sich in zwei Säuren zerlegen, von denen die eine noch 27, die zweite 19 Kohlenstoffatome im Molekül enthält. Das Gemenge der beiden Säuren, mit Salpetersäure weiter oxydirt, lieferte eine in Wasser lösliche Säure mit elf Kohlenstoffatomen, deren Identität mit der Pyrocholesterinsäure von Tappeiner indessen noch nicht festgestellt werden konnte. Bei der Oxydation des Cholesterins mit 24 Atomen Sauerstoff konnte bis jetzt nur die Säure mit 19 Kohlenstoffatomen beobachtet werden. Das saure Product der Oxydation von Cholesterylacetat enthält ebenfalls zwei Säuren, wovon die eine das Acetylderivat einer Säure mit 27 Kohlenstoffatomen repräsentirt, die andere wieder eine Säure mit 19 Kohlenstoffatomen ist; beide Säuren enthalten jedoch um ein Atom Sauerstoff im Molekül weniger als die aus Cholesterin erhaltenen Säuren.

Das Cholesterylchlorid und ebenso das Cholesterilen lieferten bei der Oxydation Säuren mit 27 Kohlenstoffatomen.

Ohne näher auf die Beziehungen der Säuren zu einander einzugehen, wollen wir nur darauf aufmerksam machen, dass allem Anscheine nach der Abbau bei der Oxydation stufenweise in der Art sich vollzieht, dass wiederholt Complexe mit acht Kohlenstoffatomen abgesprengt werden, wie sich aus der Zusammenstellung:

C_{27} C_{19} C_{11}

Digitized by Google

ergibt. Auch glauben wir darauf hinweisen zu dürfen, dass bei einer ganz anderen Art der Spaltung, nämlich der trockenen Destillation des Cholesterylchlorids gleichfalls Complexe mit je 19 und 8 Kohlenstoffatomen auftreten.[1]

Möglicherweise kann im Anschlusse daran eine Beziehung zu der Beobachtung von M. Seńkowski[2] gefunden werden, der bei der Oxydation von Cholsäure Phtalsäure gewinnen konnte. Redtenbacher[3] hat ja sowohl aus dem Cholesterin als aus der »Choloidinsäure« dasselbe Oxydationsproduct erhalten.

Wir sind mit dem Studium der sauren Oxydationsproducte des Cholesterins beschäftigt.

---

1 Monatshefte für Chemie, XVII, 41.

2 Monatshefte für Chemie, XVII, 1.

3 Ann. Chem. Pharm., *57*, 169,

Digitized by Google

Über den Nachweis von Argon in dem Gase einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien

von

Dr. **Max Bamberger.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 1 Tafel und 1 Textfigur.)

Ragsky hat bereits im Jahre 1853[1] das Gas einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien, die sich knapp neben dem Damme der Dampf-Tramway, etwa zehn Minuten von der Haltestelle Rodaun befindet, untersucht und gefunden, dass dieses vornehmlich aus Stickstoff besteht.

Mit Rücksicht auf die Entdeckung des Argons wurde ich von Hofrath Prof. Bauer veranlasst, eine neue Untersuchung[2] des Gases vorzunehmen und überzeugte mich, dass in der Zusammensetzung desselben seit 1853 keine wesentliche Änderung eingetreten ist, wie aus nachfolgenden Daten hervorgeht:

	Analyse von Ragsky, 1853	Analyse von Bamberger, 1895	
Sauerstoff	3·0	3·5— 3·6	Vol.-Proc.
Kohlensäure	1·7	1·9— 1·8	»
Sumpfgas	1·5	—	»
Von Kupferchlorürlösung absorbirt	—	1·0— 1·0	»
Stickstoff	93·8	93·6— 93·6	»
	100·0	100·0—100·0	Vol.-Proc.

[1] Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt, 1853, 4, 630. — Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, V. Aufl., II. Abth., 6.

[2] Chemiker-Zeitung, 1895, 19, Nr. 63.

Digitized by Google

Zur Entscheidung der Frage, ob in dem Gase Argon vorhanden ist, wurde eine grössere Menge, circa 12 *l*, gesammelt und behufs weiterer Untersuchung zunächst durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet und, um es vom Sauerstoff und den Kohlenwasserstoffen zu befreien, durch eine glühende Verbrennungsröhre, die zur einen Hälfte mit blankem Kupferdrahtnetz, zur anderen mit Kupferoxyd gefüllt war, geleitet. Beim Verlassen dieses Rohres wurde das Gas behufs Absorption des gebildeten Wassers und der Kohlensäure durch zwei Natronkalk- und zwei Chlorcalciumröhren geführt und hierauf in einem Ehrenberg'schen[1] Gasometer über Quecksilber aufgefangen.

Zur Trennung des Stickstoffs vom eventuell vorhandenen Argon diente glühendes Magnesium, welches in einem in beiliegender Tafel, Fig. 1, gezeichneten Apparat, welcher der Hauptsache nach dem von Schlösing fils[2] angegebenen ähnlich ist, zur Anwendung gebracht wurde.

Dieser Apparat, der mittelst einer Quecksilberluftpumpe (die mit zwei Luftfängen *n*, *n* und einem Manometer *m* versehen ist) und vor Beginn der Operationen vollständig evacuirt wurde, besteht aus der Glocke *a*, in die das Gas aus dem Volumeter eintritt, aus der Birne *c*, die an das Rohr *b* angeschmolzen ist, aus den Trockenröhren *d*, die mit Phosphorpentoxyd gefüllt waren, aus den Verbrennungsröhren *f*, *g*, *h*, von denen die beiden ersten, *f* und *g*, Magnesiumdraht, die letzte, *h*, aber neben solchen auch Kupferoxyd enthielt. Mittelst einer Trockenröhre *i* und des Rohres *k* wird die Rückleitung des Gases zur Pumpe besorgt, und behufs Verminderung der Spannung des Rohrsystems erscheint das Rohr *k* bei *l* mehrfach gebogen. In ähnlicher Weise waren auch andere Theile des Apparates mit einander verbunden, so z. B. das Trockensystem *d* mit der Verbrennungsröhre *f*.

Bei sämmtlichen Verbindungsstellen wurden Quecksilberverschlüsse[3] von der bekannten Form, Fig. 2, angewendet. Zur

[1] Chemiker-Zeitung, 1887, 786.

[2] Compt. rend., 121, 525.

[3] Sämmtliche Glasbläserarbeiten wurden in ausgezeichneter Weise von C. Woytacek hergestellt.

Digitized by Google

Kuppelung der Verbrennungsröhren mit den übrigen Theilen des Apparates diente jedoch der in Fig. 3, gezeichnete Verschluss, der einfach ist, sich sehr gut bewährte und darin besteht, dass der die zwei Theile verbindende dicke Kautschukschlauch in mit Quecksilber gefüllte Röhren eingebettet wird, wie dies aus der Figur deutlich ersichtlich ist.

Die Birne *c*, Fig. 1, wurde zu dem Zwecke eingeschaltet, um bei dem stossweisen Eintreten des Gases unter die Glocke *a* das Hinüberschleudern von Quecksilber in die Verbrennungsröhren zu verhindern.

Es hat sich ferner sehr vortheilhaft gezeigt, mehrere, und zwar mindestens drei Verbrennungsröhren mit ziemlich viel, (etwa 100 *g*) Magnesium anzuwenden. Unter diesen Umständen dauerte es bloss sieben Stunden, bis der ganze Stickstoff absorbirt und durch längere Zeit ein constanter Druck am Manometer zu beobachten war, während ein zweiter Versuch mit einer einzigen, circa 30 *g* enthaltenden Röhre 17 Stunden währte.

Um die Verbrennungsröhren zu schonen, ist es nöthig, den Gasstrom anfangs sehr langsam eintreten zu lassen, damit die durch die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Magnesium entstehende hohe Temperatur das Glas nicht erweicht. Die Verbrennungsröhren zeigten bei Beobachtung dieser Vorsichtsmassregel auch nach langem Erhitzen nicht die geringste Deformation, so dass Glasröhren überhaupt sehr gut in Anwendung gebracht werden können und die Verwendung eines Stahlrohres überflüssig wird.

Das aus dem Gasometer unter die Glocke *a* eintretende Gas wird nun durch das glühende Magnesium vom Stickstoff befreit und durch die Quecksilberluftpumpe in Circulation erhalten um am Schlusse der Operation in ein Endiometer abgesaugt zu werden, dessen Hahn mit einem Quecksilberverschluss versehen ist.

Es zeigte sich bei dem ersten Versuche, dass dem abgesaugten Gase eine grosse Quantität Wasserstoff beigemengt war, was auch Schlösing fils erwähnt.

Nachdem nun das ursprünglich eingeleitete Gas vollständig trocken war (das Quecksilber in dem Volumeter und

Digitized by Google

das zum Betrieb der Pumpe verwendete Quecksilber war behufs Trocknung vorher sehr hoch erhitzt worden), konnte der Wasserstoff nur aus dem Magnesium stammen, da ja dieses durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt wird und bei dieser Operation nach Dumas[1] bedeutende Mengen dieses Gases aufgenommen werden.

Beim zweiten Versuche wurde, um diesem Übelstande zu begegnen, eine mit Phosphorpentoxyd gefüllte Trockenröhre *i* an das Ende der Verbrennungsröhre *h* eingeschaltet, um den Wasserstoff zu entfernen, der durch das in der letzten Verbrennungsröhre vorhandene Kupferoxyd verbrannt wurde. In diesem Falle war das abgesaugte Gas vollständig frei von Wasserstoff.

Die letzten Spuren des Stickstoffs wurden in der bekannten Weise durch circa 20stündiges Durchschlagen des Funkens durch das Gemenge des Gases mit Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali entfernt. Der überschüssige Sauerstoff wurde mit Phosphor weggenommen und hierauf das Gas mit Chlorcalcium getrocknet.

Bei den zwei ausgeführten Versuchen wurden für die vom Magnesium nicht aufgenommenen Gasmengen nachfolgende Zahlen gefunden:

	I.	II.
Volumen des ursprünglichen »Stickstoffs«, vor der Absorption durch Magnesium	1172 *cm*³	1918 *cm*³
Volumen des abgesaugten Gases (Wasserstoff, Spuren von Stickstoff, Argon) . .	95·6	28·2
Volumen des gereinigten trockenen Gases (Argon)	13·0	23·9
Hieraus berechnet sich:		
Volum-Procente des nicht absorbirten Gases (Argon), auf die ursprüngliche Menge Stickstoff bezogen	1·11	1·24
Volum-Procente auf das ursprüngliche Quellengas-Volum bezogen[2]	1·04	1·16

[1] Compt. rend., 90, 1028; Ber. chem. Ges., 13, Ref. 1369.

[2] Sämmtliche Volumina sind auf 0° Temperatur und 760 *mm* Barometerstand bezogen.

Digitized by Google

Die spectral-analytische Untersuchung des vorhin erwähnten Gases wurde von den Herren Professor Eder und E. Valenta mittelst ihres Concavgitters vorgenommen. Das Resultat dieser Untersuchungen stellten mir die Genannten in folgendem Wortlaut zur Verfügung:

»Das von Herrn Dr. Bamberger aus den Gasen einer Quelle in Perchtoldsdorf abgeschiedene Gas, welches vermuthlich aus Argon bestand, wurde durch das glastechnische Institut von Goetze in Leipzig in Plücker'sche Röhren gefüllt, nachdem es mit Phosphorpentoxyd nochmals sorgfältig getrocknet worden war. Der Druck, bei welchem die Füllung der Plücker'schen Röhren erfolgte, war nach unseren Angaben $= 0{\cdot}1$, 1, 2, $2{\cdot}5$, 5 und 10 *mm*; die Röhren hatten eine für die Beobachtung der Capillare in Longitudinalrichtung geeignete Form«.

»Bei der Untersuchung des fraglichen Gases wurde nach jenen Grundsätzen vorgegangen, welche wir in unserer Abhandlung »Spectralanalytische Untersuchung des Argons«[1] zur Identificirung des Argons aufgestellt hatten.«

»Zunächst wurde der Flaschenfunke eines grossen Inductoriums durch eine Röhre von 2 *mm* Druck geleitet. Es zeigte sich anfangs ein orangegelbes Glimmlicht, und die Capillare zeigte deutlich das Bandenspectrum des Stickstoffs, sowie Spuren von Quecksilberlinien. Nach einigen Minuten begann das Stickstoffspectrum zu verblassen und nach einigen Stunden waren nur Spuren desselben zu bemerken; auch die Hg-Linien verschwanden, die Capillare zeigte nunmehr die charakteristische Linie des ‚blauen' Argon-Spectrums im sichtbaren Theile des Spectrums in reinem Zustande. Beim Ausschalten der Flasche änderte sich die blaue Farbe der Capillare in die für das andere Argon-Spectrum eigenthümliche rothe, und im Spektroskope konnte der hiermit verbundene Linienwechsel beobachtet werden. Es wurde nun daran gegangen, sowohl das erste, als das zweite Spectrum mittelst des Concav-Gitterspectrographen zu photographiren, um die Argon-Linien sicher

[1] Denkschriften der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien. Math.-naturw. Classe, 1896 (mit zwei heliograph. Tafeln des Argon-Spectrums).

Digitized by Google

ausmessen zu können. Als zu diesem Zwecke der elektrische Strom verstärkt wurde, trat eine Änderung des Capillarlichtes ein, und das Verhalten der Argon-Röhren änderte sich auch in der Weise, dass beim Ausschalten der Leydenerflasche die Farbe der Capillare blau blieb und nicht mehr in die rothe überging. Dies Verhalten, welches mit dem Zurücktreten des Argon-Spectrums verbunden ist, beobachteten wir schon bei unseren früheren Untersuchungen, falls nicht ganz reines Argon vorliegt. Es waren nämlich die fremden Gase (N, H, Hg) von den Aluminium-Elektroden absorbirt, aber beim späteren stärkeren Erhitzen (Glühen) beim Eintritt starken Stromes wieder abgegeben. Erst wenn die elektrische Verdampfung der Elektroden und Ablagerung des Aluminiums an den benachbarten Röhrentheilen so bedeutend ist, dass in diesen Theilen die Absorption der fremden Gase allmälig erfolgt, so bleiben die Argon-Röhren constant, es tritt der Wechsel vom ‚blauen' in das ‚rothe' Spectrum regelmässig und dauernd auf und dann erst kann an die Feststellung des Argon-Spectrums mittelst des Spectrographen gegangen werden.«

»Auch bei den vorliegenden Röhren wurde dieser Vorgang eingehalten.«

»Nunmehr wurde die photographische Aufnahme des Argon-Spectrums vom Bezirk $\lambda = 4806$ bis $\lambda = 3307$ auf Bromsilbergelatinplatten vorgenommen, weil, wie wir (a. a. O.) nachgewiesen haben, dieser Bezirk besonders geeignet zur Identificirung des Argons ist. Es ergab sich nach einer zehn Minuten andauernden Belichtung (unter Anwendung eines Quarzcondensors mit gekreuzten Cylinderlinsen aus Bergkrystall) ein wohl definirtes Bild des Argon-Spectrums, welches mit einem von uns — gelegentlich unserer Untersuchungen über die verschiedenen Spectren des Argons — photographirten Spectrum von reinem, von Lord Rayleigh uns freundlichst übersendeten Argon verglichen wurde.«

»In ähnlicher Weise wurden mit den Röhren von 0·1, 1, 5, und 10 *mm* Druck Vorversuche gemacht, wobei sich jedoch die Schwierigkeit ergab, dass sich aus den Röhren von höherem Druck nur sehr langsam das Stickstoff-Spectrum durch das Hindurchschlagen des Funkens zurückdrängen liess. Aus

Digitized by Google

diesem Grunde wurde eine Reihe der definitiven Messungen an probeweise gewählten charakteristischen Linien an einem gut gereinigten 2 *mm*-Rohre vorgenommen, deren Resultate in nachfolgender Tabelle mitgetheilt sind.«

I. Wellenlängen des »rothen« (ersten) Argon-Spectrums, welche zur Identificirung des Argon an einigen charakteristischen Linien gemessen wurden.

$\lambda = 4628{\cdot}60$ ÅE	$\lambda = 4200{\cdot}75$ ÅE	$\lambda = 3850{\cdot}70$ ÅE
4545·26	4198·40	3834·83
4522·49	4158·65	3729·52
4510·90	4104·10	3606·67
4272·29	3949·08	3588·63
4259·50	3947·75	3491·71

II. Wellenlängen des »blauen« (zweiten) Argon-Spectrums, welche zur Identificirung des Argon an einigen charakteristischen Linien gemessen wurden.

$\lambda = 4806{\cdot}17$ ÅE	$\lambda = 4371{\cdot}51$ ÅE	$\lambda = 3850{\cdot}70$ ÅE
4765·04	4370·92	3781·07
4736·03	4332·20	3729·52
4727·00	4331·31	3622·31
4658·04	4300·18	3588·63
4609·73	4277·65	3546·03
4590·05	4266·44	3545·78
4579·53	4158·65	3491·71
4545·26	4131·95	3476·96
4481·99	4104·10	3388·65
4431·16	4072·18	3351·10
4430·35	4013·97	3307·37
4401·19	3968·54	
4400·25	3868·68	

»Hieraus geht hervor, dass eine vollkommene Übereinstimmung der in beiden Tabellen angeführten Linien des Dr. Bamberger'schen Argons mit dem von uns festgestellten Normalspectrum des Lord Rayleigh'schen Argons herrscht. Ausser den hier angeführten und genauer präcisirten Argon-Linien coincidirten auch die anderen Linien auf den photo-

Digitized by Google

graphischen Versuchsplatten beiderlei Spectren, und es waren in dem gereinigten Versuchsrohre keinerlei fremde Spectrallinien anderer Gase vorhanden.«

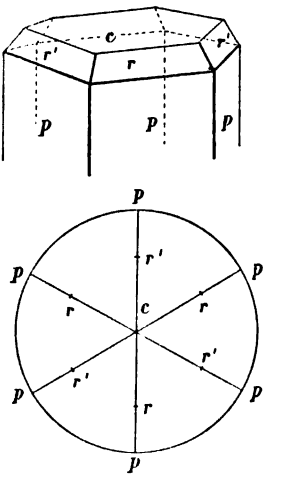
Bei Besichtigung des Inhaltes der Verbrennungsröhren zeigte es sich, dass ein grosser Theil des Magnesiums vollständig in Stickstoffmagnesium verwandelt war. Ausserdem war die innere Wandung der Glasröhre mit einer schwärzlichen Kruste umkleidet, die, in verdünnte Salzsäure geworfen, reichliche Mengen eines sich selbst entzündlichen Gases entwickelte, welches wohl aus dem in der Kruste enthaltenen Siliciummagnesium entstand.

Ferner fanden sich in den Verbrennungsröhren prachtvolle silberglänzende Krystalle,[1] manche von beträchtlicher Grösse, die sich nach der Analyse als fast reines Magnesium erwiesen.

0·1248 *g* dieses krystallisirten Magnesiums gaben 0·6182 *g* Magnesiumsulfat, entsprechend 99·03% Magnesiums.

Regierungsrath Prof. Ditscheiner theilt über das Resultat der vorgenommenen Messungen dieser Krystalle Folgendes mit

»Die mir übergebenen Krystalle haben sich mit den von Decloiseaux gemessenen Magnesium-Krystallen als vollkommen übereinstimmend erwiesen. Das Krystallsystem ist das hexagonale. Beobachtet wurden: die Endfläche *c*, die Dihexaederflächen *r*, *r'* und das Prisma *p*.«



»Die Messungen ergaben folgende Resultate:

	Beobachtet	Berechnet
rc	$= 61°58'$	—
rp	$= 28\ \ 8$	$28°\ 2'$
rr'	$= 52\ 24$	$52\ 22$
rr	$= 99\ 36$	$99\ 42.$«

[1] Burton und Vorce hatten übrigens gelegentlich der Reinigung von Magnesium behufs Atomgewichtsbestimmung eine ähnliche Beobachtung gemacht (Ber. chem. Ges., 23, Ref. 430).

Digitized by Google

Zum Schlusse erübrigt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Regierungsrath Ditscheiner, sowie den Herren Regierungsrath Eder und Prof. Valenta für ihre freundlichen Beiträge den wärmsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn A. Landsiedl, der mich bei dieser Arbeit auf das werkthätigste unterstützte, fühle ich mich zu Danke verpflichtet.

Digitized by Google

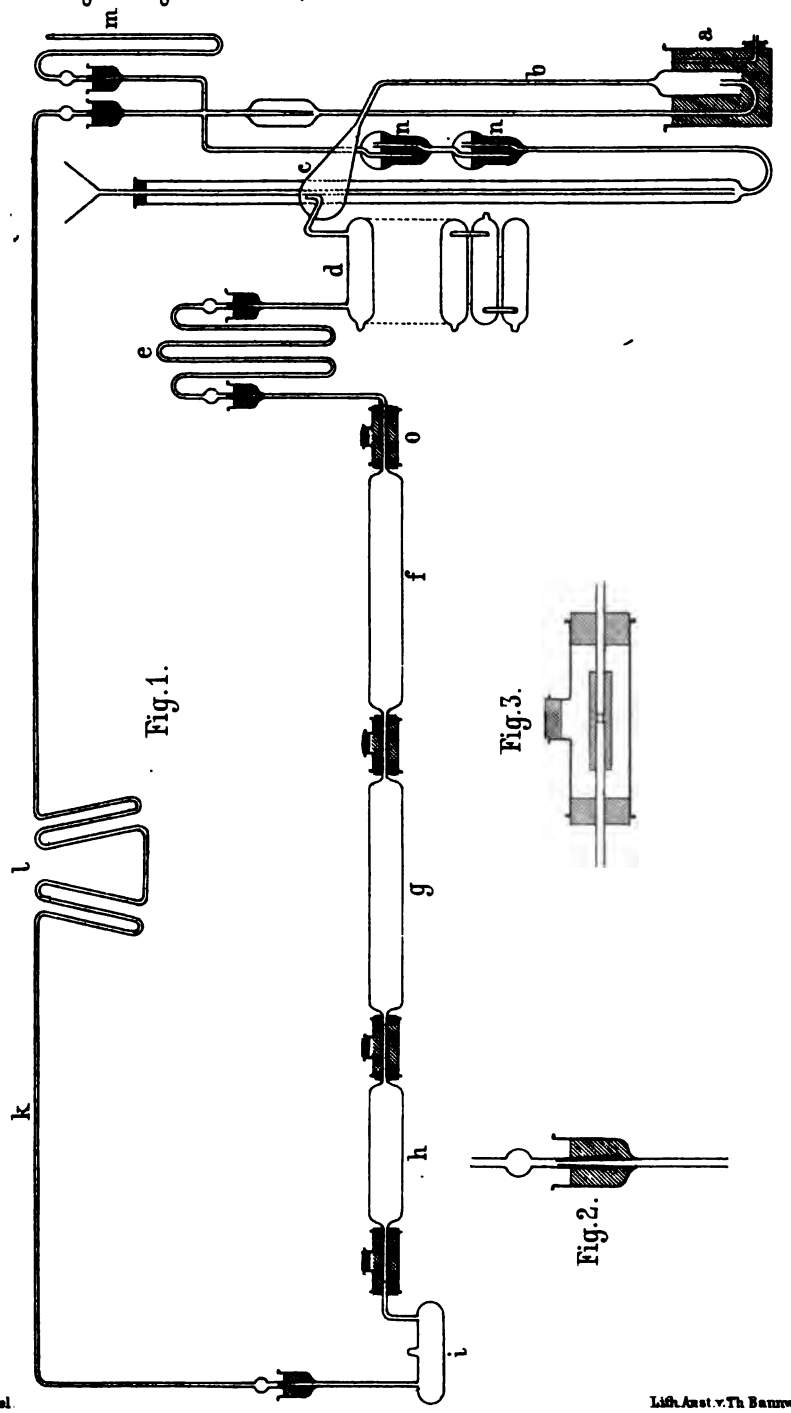


Fig. 1.

Fig. 3.

Fig. 2.

Autor del. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien.

Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Classe, Bd. CV. Abth. IIb. 1896.

Digitized by Google

Digitized by Google

Studien über den Desoxaläther

von

Anton Steyrer und **Walther Seng.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

C. Löwig, der erste, welcher sich mit unserem Gegenstande beschäftigte, fand unter den Einwirkungsproducten von Natrium auf Oxaläther nebst anderen Körpern charakteristische Krystalle, welchen die empirische Formel $C_{11}H_{14}O_8$ [1] zukommt, und welche sich als der neutrale Äther einer dreibasischen Säure, $C_5H_6O_8$, der Desoxalsäure herausstellten. Diesen Triäthyläther sowohl, als auch die freie Säure und mehrere ihrer Salze untersuchte C. Löwig.

Nach ihm stellte H. Brunner [2] die Ansicht auf, dass die Krystalle der Äther einer Säure $C_6H_8O_9$ seien.

Den Zweifel hierüber beseitigte J. Klein,[3] welcher durch seine Untersuchungen die Ansicht Löwig's bestätigte und in dem Desoxaläther mit Sicherheit zwei Hydroxylgruppen nachwies, während Brunner deren drei annahm.

Die Constitution erklärte Klein aus der Zersetzung der Desoxalsäure in Kohlensäure und Traubensäure; der einzige Zweifel an letzterer gründet sich darauf, dass die aus Desoxalsäure erhaltene Traubensäure eine andere Krystallform zeigt, als die gewöhnliche Traubensäure.[4] Doch vermuthet Jung-

[1] J. pr. 1861; B. 83 u. 84 und Jahrb. der schles. Naturf.-Ges., I, 104—123 u. II, 177—188.

[2] B. 1870, 3, 974.

[3] J. pr. 128, 146.

[4] L. c.

Digitized by Google

fleisch,[1] dass diese veränderte Krystallgestalt von einem Gehalt an inactiver Weinsäure herrühre. Zu ganz analogen Resultaten wie Löwig gelangte Gerdemann[2] bei der Behandlung von Oxalamyläther mit Natriumamalgam.

Einer Aufforderung unseres verehrten Lehrers, des Hofrath Prof. Ad. Lieben folgend, unterzogen wir die Darstellung und Eigenschaften des Desoxaläthers, sowie die bei seiner Bildung entstehenden Nebenproducte einem eingehenden Studium.

Darstellung des Desoxaläthers.

Bei der Bereitung von Oxaläther folgten wir nach mannigfachen Versuchen mit anderen Methoden dem von Wislicenus[3] angegebenen Verfahren, mit einer kleinen Änderung.

In ein auf 100° erhitztes Gemenge von 3 Theilen entwässerter Oxalsäure und 2 Theilen absolutem Alkohol wird der Dampf von 2 weiteren Theilen Alkohol eingeleitet und das Gemisch destillirt.

Statt die zwischen 130—180° abdestillirte Function mit 4—5 Theilen Wasser zu waschen (Klein), entfernten wir den Ameisenäther und die Hauptmenge des Alkohols durch Schütteln mit nur kleinen Mengen Wasser und trockneten vor dem weiteren Destilliren mit Chlorcalcium; andere Entwässerungsmittel wurden zwar versucht, haben sich aber weniger gut bewährt.

Dadurch vermieden wir die Gefahr einer Verseifung und erhielten aus 1000 *g* entwässerter Oxalsäure bis 1043 *g* Oxaläther, somit 64·2% der berechneten Menge.

Das Natriumamalgam wurde durch Einwerfen von Natrium in Quecksilber, welches in einer mit einem Trichter überdeckten Schale enthalten war, dargestellt, noch flüssig abgegossen, wodurch die Schlacken in der Schale zurückbleiben, und von dem noch flüssigen Amalgam eine Probe zur Bestimmung des Natriumgehaltes genommen.

Bevor wir auf die Darstellung des Desoxaläthers nach Löwig eingehen, wollen wir noch einige Versuche anführen,

[1] B. 6, 570.

[2] Z. 1865, 1, S. 80.

[3] Fittig, Chemie, 11. Aufl., S. 253.

Digitized by Google

welche wir in der Absicht anstellten, etwaige Zwischenstufen zwischen dem Oxal- und Desoxaläther zu erhalten.

Durch die Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxaläther, von Natriumamalgam auf feuchte ätherische Oxalätherlösungen und auf alkoholische Oxalätherlösung erhielten wir keinen Desoxaläther.

Extrahirt man die Reactionsproducte von Natriumamalgam auf Oxaläther mit vollkommen wasserfreiem Äther, so erhält man im Äther gelöst eine äusserst schwer zu reinigende Substanz, welche schon beim theilweisen Eindampfen des Äthers, zumal aber beim Filtriren eine zähe, honiggelbe Masse bildet.

Vollkommen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bildet sie eine gelbe, zerreibliche Masse, welche an der Luft sehr schnell Feuchtigkeit anzieht und dann einen dicken, klebrigen Syrup bildet.

Die trockene Verbindung enthält circa 32% C, 3·5% H und 15·5% Na. In der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, löst sie sich, scheidet unter Kohlensäureentwicklung ein Öl ab, welches schwerer als Wasser ist und durch seinen Siedepunkt bei 186° und eine Elementaranalyse als Oxaläther erkannt wurde; die wässerige Lösung enthielt Alkohol; dagegen war kein Desoxaläther nachweisbar. Das Studium dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen.

Weder Löwig, noch die anderen Autoren, welche sich mit dem Desoxaläther beschäftigt haben, geben an, in welcher Menge sie denselben aus Oxaläther erhielten.

Als wir nach Löwig's Angaben, in der Voraussetzung, dass er ein breiiges, d. i. circa $1^1/_2$%iges Na-Amalgam verwendet habe, arbeiteten, erhielten wir aus 80 *g* Oxaläther zwischen 2 und 3 *g* Desoxaläther.

In zwei Reihen von Versuchen wurden durch Veränderung der Versuchstemperatur und des gegenseitigen Mengenverhältnisses zwischen Oxaläther und Natrium die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Desoxaläthers ermittelt.

Die Versuchstemperatur wurde von —17° bis +20° variirt und das Schütteln so lange fortgesetzt, als die Masse noch flüssig war.

Digitized by Google

Bei —17° trat keine Reaction ein.
» — 2° erhielten wir 2 *g* Desoxaläther.
» + 5*g* » » $2^1/_2$ *g* »
» +10° » » $2^1/_2$ *g* »

Zwischen 10° und 20° war kein Unterschied in der Ausbeute zu bemerken.

Wurde ohne Kühlung geschüttelt, so entwickelten sich grosse Quantitäten Kohlensäure, es trat Braunfärbung und heftige Erwärmung ein, und in demselben Maasse erhielt man weniger und unreinen Desoxaläther.

Löwig gibt an, dass er gleiche Volumtheile eines 3 bis 4% Natrium enthaltenden, d. i. breiigen Amalgams und Oxaläther geschüttelt, und dass er mit einer einzigen Ausnahme nie unveränderten Oxaläther im ätherischen Rückstande am Schlusse der Operation gefunden habe.

Wie viel Natrium er angewendet hat, ist danach schwer zu entscheiden, da die Angaben »3—4%iges Amalgam« und »breiig« sich widersprechen. Dem Amalgam ertheilt nämlich ein Gehalt von $2^1/_2$% schon so grosse Festigkeit, dass es sich nicht in der Schale zerdrücken lässt. Anderseits spricht die Angabe, dass er keinen Oxaläther im Rückstande gefunden, dafür, dass er doch Amalgam von mehr als $1^1/_2$% Natrium angewendet hat.

Lässt man ein Atom Natrium auf ein Molekül Oxaläther einwirken (d. i. gleiche Volume von Oxaläther und von $1^1/_2$%igem Natriumamalgam), so erhält man im ätherischen Auszug der Reactionsproducte eine beträchtliche Menge unveränderten Oxaläther. Aus 80 *g* Oxaläther erhielten wir 2—$2^1/_2$ *g* Desoxaläther.

Bei vier Atomen Natrium auf drei Moleküle Oxaläther waren, mit Ausnahme einer Bereitung, noch kleine Mengen Oxaläther nachzuweisen; aus 80 *g* Oxaläther erhielten wir bis 4 *g* Desoxaläther.

Um die grösste Menge Natrium zu ermitteln, welche bei diesem Verfahren in Reaction treten kann, versetzten wir 34 *g* Oxaläther mit 16·24 *g* Natrium in Form eines $1^1/_2$%igen Amalgams.

Digitized by Google

Die Reactionsproducte wurden mit trockenem Äther extrahirt, der kleine Theil Äther, welcher vom Amalgam durch Abgiessen nicht zu trennen war, an der Pumpe verdampft, und die ganze Masse mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der entstandene Wasserstoff wurde mit Ätzkali von Kohlensäure befreit und gemessen.

Auf 0° und 760 *mm* reducirt 3790 cm^3 entsprechend 7·08 Na

Gesammtmenge ..... 16·24

in Reaction getreten ..... 9·16

Ungefähr fünf Atome Natrium hatten auf drei Moleküle Oxaläther eingewirkt; es war kein unveränderter Oxaläther nachzuweisen.

Dieses Verhältniss wurde auf Grund dieses und der früher erwähnten Versuche fortan angewendet.

Um den Oxaläther mit dem Natriumamalgam in innige Berührung zu bringen, ist es nöthig, das Gemenge kräftig durchzuschütteln, bis eine homogene graue Masse entsteht. Nach 3—4 Minuten ist dies erreicht, und nun liessen wir die Schüttelflasche unter fliessendem Wasser von 10° zur Vermeidung von Erwärmung eine Viertelstunde stehen. Nach dieser Zeit ist die Masse zähflüssig und wird in kurzer Zeit bei fortgesetztem Schütteln salbenartig und so zähe, dass durch weiteres Schütteln keine innigere Mengung erzielt werden kann.

Auch jetzt muss man noch unter Kühlung auf 10—15° länger als eine Stunde die Masse stehen lassen, da oft noch nach dieser Zeit eine eintretende Erwärmung anzeigt, dass die Reaction noch nicht beendet sei.

Nach 1—$1^1/_2$ Stunden wird die jetzt feste, sehr zähe Masse mit dem drei- bis vierfachen Volumen feuchten Äthers überschichtet und in demselben durch Umrühren mit einem Glasstabe vertheilt.

Während man die Masse absetzen lässt, darf der Stöpsel der Schüttelflasche nicht geschlossen werden; der trübe ätherische Auszug wird in einen Scheidetrichter abgegossen, der Rückstand noch zweimal mit Äther extrahirt.

Nachdem die letzte Ätherschichte abgegossen, versetzten wir den Rückstand nicht, wie Löwig, mit Wasser, sondern

Digitized by Google

mit verdünnter Schwefelsäure; durch den Wasserzusatz bildet sich nämlich aus dem überschüssigen Natrium Ätznatron, welches den Desoxaläther in desoxalsaures Natron und Alkohol umsetzt und so der Gewinnung entzieht.

Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure — dieselbe enthielt 49 *g* Schwefelsäure in 1000 cm^3 — schied sich eine schmierige, zähe, graue Masse aus, während eine schmale Ätherschichte sich klar absetzte; dieselbe wurde mit den früheren ätherischen Auszügen vereinigt und die Gesammtmenge mit verdünnter Schwefelsäure in immer neuen kleinen Partien successive so lange versetzt, als sich schmierige Massen abschieden und die Schwefelsäure sich noch gelb färbte.

Die ätherische Lösung wurde von den suspendirten Wasser- und Quecksilbertheilchen durch Filtration, von den letzten Theilen an gelöstem Alkohol und Wasser durch 24 stündiges Stehen über Chlorcalcium befreit.

Vereinigt man den ursprünglichen Rückstand, die durch Wasser ausfallenden Schmieren und die Waschwässer, so erhält man drei Schichten.

Die unterste Schichte besteht aus Quecksilber, die mittlere aus einer grauen Masse, welche die schwer löslichen Salze und feinvertheiltes Quecksilber enthält;

die oberste Schichte besteht aus einer klaren, gelben Lösung der leichter löslichen Salze.

Behandelt man die schwer löslichen Salze am Filter längere Zeit hindurch mit grösseren Quantitäten Wasser, so lösen sie sich bis auf einen feinen Beschlag metallischen Quecksilbers vollständig.

Die Untersuchung aller bei dieser Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther entstehende Producte zerfällt mithin in zwei Theile:

A. Untersuchung der in Wasser löslichen Körper.

B. Untersuchung der ätherischen Lösung.

A. Untersuchung der wässerigen Lösung.

Löwig vermuthete in derselben zwei Natronsalze, von denen eines oxalsaures Natron sei; ausserdem fand er hier einen Körper, der süss schmeckt, mit Hefe in Alkohol und

Digitized by Google

Kohlensäure zerfällt und Kupfersalze ähnlich wie Trauben- oder Fruchtzucker reducirt.

Von den späteren Autoren erwähnt Brunner, er habe keinen Zucker finden können.

Wurde die gelb gefärbte, beinahe neutral reagirende wässerige Lösung auf dem Wasserbade eingeengt, so schied sich ein gelblich gefärbtes Salz in zusammenhängenden Krusten aus; dasselbe wurde in Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt; der entstandene Krystallbrei stellte nach dem Waschen mit Alkohol eine reine weisse Salzmasse dar.

1·2264 *g*, im Luftbad bei 100° getrocknet, gaben 0·9135 *g* Na_2CO_3.

Mithin in 100 Theilen:

	Berechnet für oxalsaures Natrium $Na_2C_2O_4$	Gefunden
Na	35·4	32·46

Alle hier in Frage kommenden Salze enthalten weniger als 30% Natrium, mit alleiniger Ausnahme des wasserfreien, neutralen, oxalsauren Natrons, daher vermutheten wir in diesem schwer löslichen Salz grösstentheils oxalsaures Natron. Auf Zusatz von Chlorcalcium fiel ein in Essigsäure unlösliches Salz aus. Versuche, durch weiteres Umkrystallisiren das Salz zu reinigen, hatten keinen Erfolg, dagegen gelang es uns, wie die später (S. 607) angeführten Versuche zeigen, aus diesem Salze durch Schwefelsäure reine Oxalsäure darzustellen.

Um in der von den Krystallkrusten des oxalsauren Natrons abgegossenen Lösung den von Löwig angenommenen Zucker zu finden, wurde dieselbe auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft und der braune krystallinische Rückstand mit Alkohol von ungefähr 50% längere Zeit digerirt.

Nachdem von dem in Alkohol unlöslichen Rückstand abfiltrirt war, wurde das Filtrat eindegampft, der Abdampfrückstand neuerdings mit Alkohol extrahirt, und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis ein mit nur wenigen kystallinischen Körnchen durchsetzter Syrup zurückblieb.

Digitized by Google

Derselbe besass einen Geruch nach gebranntem Zucker, reagirte sauer und reducirte Kupfersalze sehr stark. Mit diesem Syrup wurden nun die Gährungsproben angestellt.

Die hiezu verwendete Hefe wurde stets vorher auf ihre Gährungsfähigkeit geprüft, indem eine gewogene Menge Traubenzucker mit Hefe und Hefeauszug bei 30° angesetzt, und nur solche Hefe verwendet wurde, bei welcher ein der angewendeten Zuckermenge entsprechendes Kohlensäurevolumen gemessen wurde.

Zu den Gährungsversuchen versetzten wir ungefähr 0·5 *g* des in Wasser leicht löslichen Syrups in einem kleinen Kölbchen mit Hefeauszug und Hefe. Ein Gasentbindungsrohr führte aus dem luftfrei gefüllten Kolben in einen mit Quecksilber gefüllten Recipienten.

Ausserdem wurde stets ein Controlversuch für die aus einem gleichen Quantum Hefe mit Hefeauszug sich entwickelnde Kohlensäure angestellt. Selbst nach mehrtägigem Stehen bei circa 30° konnten wir keine Kohlensäureentwicklung beobachten.

Um selbst kleinste Mengen von Kohlensäure, die durch Absorption in grösseren Flüssigkeitsmengen sich der Beobachtung entziehen können, nachzuweisen, liessen wir später das Gemisch von Syrup, Hefeauszug und Hefe über Quecksilber in einer Messröhre aufsteigen, konnten aber auch in dieser Anordnung keine Kohlensäureentwicklung beobachten.

Im Zweifel darüber, ob der vorliegende Syrup überhaupt Zucker enthalte, versetzten wir denselben mit einer wässerigen Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat, und liessen das Gemenge zwei Stunden auf dem Wasserbade.

Nach dem Erkalten schied sich ein Öltropfen aus, der bald erstarrte, in Alkohol löslich war und aus dieser Lösung durch Wasser als gelber krystallinischer Niederschlag ausgefällt wurde. Schmelzpunkt 126°.

Diesen Schmelzpunkt gibt keines der bekannten Osazone. Leider war zu wenig Substanz für eine Elementaranalyse vorhanden, dagegen stimmt ihr Schmelzpunkt vollkommen mit dem eines Productes überein, welches durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Desoxaläther erhalten und später S. 616 beschrieben wird.

Digitized by Google

Da die Möglichkeit vorhanden war, dass noch ein anderer Körper im Syrup vorliege, welcher die Gährung des Zuckers verhinderte, schlugen wir noch einen anderen Weg zu seiner Reindarstellung ein.

Die Schüttelwässer der ätherischen Desoxalätherlösung wurden sofort mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; hiebei fand eine beträchtliche Kohlensäureentwicklung statt, wie sich durch Einleiten des entwickelten Gases in Barytwasser ergab. Es wurde so viel Schwefelsäure zugesetzt, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wurde, und die Flüssigkeit stark sauer reagirte.

Nun schüttelten wir dieselbe sechs- bis siebenmal mit Äther aus.

Aus diesem extrahirten wir die in Wasser löslichen organischen Säuren durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser.

Sowohl Äther als Wasser wurden abgedampft. Der Rückstand des ersteren ergab eine geringe Menge einer gelben, syrupösen, mit krystallinischen Körnern durchsetzten Flüssigkeit. Auf weitere Trennung derselben musste wegen zu geringen Mengen verzichtet werden, doch deutete eine starke Rothfärbung auf Ammoniakzusatz auf das Vorhandensein von Desoxaläther oder seiner Zersetzungsproducte.

Das Schüttelwasser schied beim Einengen am Wasserbade grosse prismatische Krystalle ab, welche von der Mutterlauge getrennt und nochmals aus Wasser umkrystallisirt wurden.

Das mit reinem Natriumcarbonat dargestellte Natronsalz dieser Säure erwies sich bei der Elementaranalyse als neutrales oxalsaures Natron.

0·3701 *g* der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0·1936 *g* CO_2 und 0·0008 *g* H_2O.

Daher in 100 Theilen:

	Berechnet für $Na_2C_2O_4$	Gefunden
C	17·896	17·97
H	0·00	0·03

Digitized by Google

Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge versetzten wir mit Ammoniak, wobei ein Niederschlag ausfiel, und eine Rothfärbung eintrat.

Von ersterem wurde abfiltrirt, und das klare Filtrat eingedampft. Der trockene Rückstand wurde mit Essigsäure versetzt, von dem darin Unlöslichen abfiltrirt, und das Filtrat abdunsten gelassen.

Der jetzt hinterbleibende krystallinische Rückstand lieferte die Reactionen der Traubensäure.

Um zu dem Löwig'schen Zucker zu gelangen, dampften wir den von Oxalsäure, Traubensäure, Desoxaläther durch Ausschütteln mit Äther befreiten wässerigen Auszug auf dem Wasserbade bis zur Trockene ein und zerrieben den krystallinischen, grösstentheils aus Natriumsulfat bestehenden Rückstand und digerirten mit 50—60%igen Alkohol. Nachdem der Alkohol abfiltrirt und eingedampft war, blieb nur wenig einer braunen, zähflüssigen, mit krystallinischen Körnern durchsetzten Flüssigkeit zurück, bei der alle in der früher beschriebenen Weise angestellten Gährungsversuche negative Resultate ergaben.

Nach diesen Versuchen ist die Bildung eines gährungsfähigen Zuckers wohl als ausgeschlossen zu betrachten.

Es ist wahrscheinlich, dass sich Löwig durch die Kohlensäure hatte täuschen lassen, welche aus dem bei der Reaction direct oder indirect gebildeten kohlensauren Natron frei geworden sein mag.

Dass er auch Alkohol hatte nachweisen können, ist leicht erklärlich, da ja derselbe in nicht unerheblicher Menge durch Verseifung von Äthern im Laufe der Desoxalätherdarstellung entsteht.

B. Untersuchung der ätherischen Lösung.

Nachdem die Hauptmenge des Äthers abdestillirt, der Rest verdunstet ist, bleibt ein hellgelb gefärbter Syrup zurück, dessen Zusammensetzung verschieden ist, je nachdem man auf 3 Moleküle Oxaläther 3, 4 oder 5 Atome Natrium verwendet hat.

Hat man 5 Atome Natrium angewendet und die entstehenden Producte mit Schwefelsäure besetzt, so erstarrt der

Digitized by Google

ganze Syrup allerdings oft erst nach mehreren Tagen vollständig zu Desoxalätherkrystallen. Aus 80 *g* Oxaläther erhielten wir bis 6 *g* Desoxaläther, also mehr als doppelt so viel gegenüber Löwig's Verfahren. Bei dem Verhältniss 4 Atome Na zu 3 Moleküle Oxaläther bleibt nur wenig Syrup nach der vollendeten Ausscheidung der Krystalle übrig.

Dagegen bleibt eine beträchtliche Menge des Syrups flüssig, wenn man 1 Atom Natrium auf 1 Molekül Oxaläther angewendet und die entstehende Masse mit Wasser zersetzt hat.

Schon diese Beobachtung legte die Vermuthung nahe, dass Löwig's syrupförmiger Äther, den er für eine isomere Modification des krystallisirten hielt, lediglich eine Auflösung von Desoxaläther in flüssigen Verunreinigungen, insbesondere in Oxaläther sei. Um seine Zusammensetzung kennen zu lernen, destillirten wir einen von den Desoxalätherkrystallen abgegossenen Syrup, welcher bei dem Verhältniss 1 Atom Na auf 1 Molekül Oxaläther erhalten worden war.

Aus den von 36—100° übergehenden Partien konnte stets nur Äther und Alkohol getrennt werden, während nur einmal eine Spur Ameisenäther gefunden wurde. Durch fortgesetzte fractionirte Destillation gelang es, eine bei 126° siedende Fraction zu isoliren.

Die wasserhelle Flüssigkeit zersetzte sich mit concentrirter, aus Natriummetall frisch bereiteter Natronlauge unter Entwicklung von Alkohol (Geruch, Mischbarkeit mit Wasser; mit Pottasche ausgesalzen: Siedepunkt 78°, brennbar, Jodoformreaction); die Lösung entwickelte, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, bedeutende Mengen eines Gases welches in Barytwasser einen Niederschlag bildete, der sich auf Säurezusatz unter Aufbrausen löste.

Somit ist die Bildung von Kohlensäureäther als Nebenproduct bei der Bereitung von Desoxaläther festgestellt.

Die Destillation des Syrups wurde im Vacuum fortgesetzt, da unter gewöhnlichem Druck der Desoxaläther, wie Löwig angibt, nicht destillirbar ist.

Bei 60—70° ging unter 2 *mm* Druck eine Flüssigkeit über, die unter gewöhnlichem Druck bei 185° siedete und

Digitized by Google

mit Ammoniak Oxamid gab, mithin als Oxaläther identificirt war.

Der Kolbenrückstand erstarrte vollständig zu Desoxalätherkrystallen.

Der sogenannte isomere syrupförmige Desoxaläther ist also mit Kohlensäureäther und Oxaläther verunreinigter krystallisirbarer Desoxaläther.

Reinigung des Desoxaläthers.

Löwig hat in der Voraussetzung, dass Desoxaläther in wässeriger Lösung sehr beständig sei, denselben meist aus heissem Wasser oder aus Weingeist umkrystallisirt. Er gibt an, dass die wässerige Lösung des Desoxalsäureäthers schwach sauer reagirt.

Nach vielen Versuchen fanden wir aber, dass der reine Desoxaläther sich in Wasser vollkommen neutral löst, die Lösung aber nach längerem Stehen in der Kälte, schneller beim Erhitzen saure Reaction zeigt, der Desoxaläther also verseift oder weiter zersetzt wird.

Von anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol hat sich ein Gemenge gleicher Theile Alkohol und Äther zum Umkrystallisiren am besten bewährt.

Auch durch Destillation im Vacuum gelang es uns, den Desoxaläther vollkommen rein darzustellen.

Unterwirft man nämlich, wie wir oben beschrieben, den aus der ätherischen Lösung erhaltenen Rückstand der fractionirten Destillation, so kann man den Desoxaläther leicht von Kohlensäureäther und eventuell vorhandenen Oxaläther reinigen: bei 2 *mm* Druck lässt sich der krystallisirte Desoxaläther bei 156—157° destilliren; er geht als hellgrün-gelbes Öl über, welches besonders nach heftigen Erschütterungen zu weissen Krystallen von reinem Desoxaläther erstarrt.

Eigenschaften des reinen Desoxaläthers.

Sowohl in seinem physikalischen, als auch chemischen Verhalten glich der durch Destillation gereinigte Desoxaläthel vollkommen dem durch Umkrystallisiren erhaltenen.

Digitized by Google

Die Krystalle sind wiederholt gemessen worden, so von L. Meyer[1] und von Schumacher.[2]

C. Löwig gab den Schmelzpunkt bei 85°, den Erstarrungspunkt bei 80° an.

Mehrere Reihen von Schmelzpunktbestimmungen, welche mit einem genau corrigirten Thermometer vorgenommen wurden, ergaben 78° corr. als Schmelzpunkt, gleichviel ob schnell oder langsam bis zu dieser Temperatur erhitzt wurde, und ob zerriebene Krystalle oder geschmolzene Substanz in die Capillare eingeführt wurde.

Die frisch bereitete wässerige Lösung reagirt vollkommen neutral auf Lakmus.

Mit Ammoniak tritt in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit, sofort aber beim Erwärmen eine gelbe Farbe auf, die besonders bei Luftzutritt bald in ein tiefes Rothviolett übergeht. Ähnliche Reactionen haben Debus[3] und Böttinger[4] bei der Glyoxylsäure, Deichsel[5] beim Mesoxaläther beobachtet.

Brunner[6] stellte aus Desoxaläther mit Ammoniak ebenfalls einen rothen Farbstoff dar; aber seiner Ansicht über die Zusammensetzung desselben — er lässt in seine sechsatomige dreibasische Desoxalsäure drei Amid- und eine Imidgruppe eintreten — scheint mit der Widerlegung seiner Desoxalätherformel durch Klein die letzte Stütze entzogen.

Dagegen ist es sehr wahrscheinlich, dass der Desoxaläther durch Ammoniak in ähnlicher Weise gespalten werde wie durch Phenylhydrazin oder Hydroxylamin (siehe später), und dass die so entstandenen Zersetzungsproducte die Reaction geben.

Ist dieselbe auch kein Beweis für das Vorhandensein von Desoxaläther, so schliesst ihr Fehlen doch das Vorhandensein grösserer Mengen Desoxaläther aus, und insofern hat die Reaction einigen Werth.

---

[1] Pogg., 120, S. 605.
[2] Zeitschrift für Krystallographie, 9, S. 285.
[3] A., 126, S. 141.
[4] A., 198, S. 202.
[5] J. pr., 93, S. 193.
[6] B., 12, S. 542.

Digitized by Google

An der Luft scheint der Desoxaläther nicht veränderlich zu sein:

0·5982 *g* Desoxaläther veränderten in 20 Stunden über Schwefelsäure im Vacuum ihr Gewicht nicht.

0·2277 *g* Desoxaläther nahmen in 20 Stunden in feuchter Luft von 20° C. um 0·0001 *g* zu.

Bei 156° dreimal destillirter Desoxaläther wurde der Elementaranalyse unterworfen:

I. 0·2431 *g* Substanz ergaben 0·4200 *g* Kohlensäure und 0·1379 *g* Wasser.
II. 0·2212 *g* Substanz ergaben 0·3840 *g* Kohlensäure und 0·1269 *g* Wasser.
III. 0·2986 *g* Substanz ergaben 0·5208 *g* Kohlensäure und 0·1715 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47·48	47·12	47 35	47·57
H	6·49	6·32	6·39	6·40
O	46·03			
	100·00			

Um die Zahl der im Desoxaläther vorhandenen Äthylgruppen direct zu bestimmen, wurden genau nach Zeisel[1] zwei Äthoxylbestimmungen vorgenommen.

0·1985 *g* Substanz ergaben 0·5079 *g* Jodsilber.
0·2772 *g* Substanz ergaben 0·6902 *g* Jodsilber.

Mithin in 100 Theilen:

	Berechnet für $C_5H_3(C_2H_5)_3O_8$	Gefunden	
		I.	II.
C_2H_5	31·30	32·05	30·76
		Mittel 31·40.	

Berechnet für $C_6H_5(C_2H_5)_3O_9$ (Brunner): $C_2H_5 = 28·26$.

[1] Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. in Wien, XCII.

Digitized by Google

Bestimmung der Dampfdichte.

Die Möglichkeit der Destillation im Vacuum legte eine Dampfdichtebestimmung nach Hofmann nahe; zur folgenden Tabelle bemerken wir, dass am Ende der Versuche der Druck im Hofmann'schen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur 0 *mm* war, also keine Zersetzung unter Gasentwicklung stattgefunden hatte, und dass bei den drei ersten Versuchen wieder Krystalle von Desoxaläther im Rohre sichtbar waren.

Substanz	Druck — Tension Hg	Volum des Dampfes cm^3	Temperatur des Dampfes	Dichte, Luft = 1	Molecular-gewicht
0·0476	20·9	440	180°	4·825	139·6
0·1165	51·7	451	180	4·875	141·1
0·0555	25·0	441	181	4·920	142·4
0·0555	29·6	448·1	205	4·318	125·0
0·0555	30·2	448·6	210·5	4·263	123·4
Für Desoxaläther $C_5H_3O_3(C_2H_5)_3$				9·584	277·4

Diese Bestimmungen machen es wahrscheinlich, dass der Desoxaläther im Dampfzustande in zwei Moleküle dissociirt, die sich nachher wieder vereinigen. Dasselbe würde dann auch bei der Destillation statthaben.

Vorläufiger Versuch zur Synthese des Desoxaläthers.

Geht man von der eben erwähnten Voraussetzung aus, so scheint eine Synthese möglich, wenn es gelingt, die zwei Spaltungsproducte, in welche der Desoxaläther zerfällt, zu ermitteln und zur Vereinigung zu bringen. Nach der von Klein auf Grund seiner eigenen und Löwig's Studien angenommenen Constitution des Desoxaläthers lässt sich eine Spaltung mit einiger Wahrscheinlichkeit in einer der folgenden Weisen denken:

Digitized by Google

I.

Desoxaläther

$$CH.OH(COOC_2H_5)—C.OH.(COOC_2H_5)_2 =$$
$$CH_2OH.COOC_2H_5 + CO.(COOC_2H_5)_2$$

Glycolsäureäther Mesoxalsäureäther = Oxomalonsäureäther.

II.

Desoxaläther

$$CH.OH(COOC_2H_5)—C.OH.(COOC_2H_5)_2 =$$
$$CHO.COOC_2H_5 + CH.OH.(COOC_2H_5)_2$$

Glyoxylsäureäther Tartronsäureäther.

Beide Zerlegungen waren möglich; da aber die Darstellung von Glyoxylsäureäther bisher noch nicht gelungen ist, konnte der zweite Weg zur Synthese nicht eingeschlagen werden; überdies wies die grünlichgelbe Farbe des zu weissen Krystallen erstarrenden Öles eher auf Vorhandensein von Oxomalonsäureäther hin.

Den Glycolsäureäther bereiteten wir nach der von Schreiner[1] angegebenen Methode; bei der Bereitung des Mesoxaläthers folgten wir der Vorschrift von Conrad und Brückner.[2] Wir reinigten den noch Brom enthaltenden Oxomalonsäureäther, indem wir ihn durch Wasserzusatz in Dioxymalonsäureäther überführten und diesen nach Anschütz[3] durch Destillation im Vacuum in Oxomalonsäureäther zurückverwandelten. Das Gemenge von je ein Molekül Oxomalonsäureäther ergab jedoch weder bei der (gemeinsamen) Destillation im Vacuum, noch beim Erhitzen im zugeschmolzenen evacuirten Rohre das erhoffte Resultat einer Vereinigung zu Desoxaläther. Nur einmal wurde die Bildung eines Krystalles beobachtet, der denen des Desoxaläthers glich und seinen Schmelzpunkt bei 76° C. hatte.

Wir werden jedoch darauf bezügliche Versuche fortsetzen.

[1] Annalen, 197, S. 5.
[2] B., 24, 3000.
[3] B., 25, 3614.

Digitized by Google

Bestimmung des Moleculargewichtes durch Gefrierpunkterniedrigung.

In 18·565 *g* Eisessig wurden erst 0·1054 *g*, dann weitere 0·2578 *g*, endlich 0·2382 *g* Desoxaläther eingetragen und dabei Folgendes beobachtet:

	Substanz	Gefrierpunkterniedrigung	Moleculargewicht	Zeit der Eintragung
1.	0·1054	0·080	276·78	$11^h 40^m$
2.	0·3632	0·363	210·9	12 10
3.	0·6014	0·575	219·7	12 20
4.	—	0·625	202·12	1 0

Die erste Substanzmenge wurde in den eben aufgethauten Eisessig eingebracht und zeigte eine der Formal $C_{11}H_{18}O_8$ entsprechende Gefrierpunkterniedrigung.

Während der bis zur nächsten Eintragung verschreitenden 30 Minuten dürfte ein Theil des Desoxaläthers dissociirt sein, und dies könnte ein Grund für das niedrigere Moleculargewicht in 2. sein. Die grössere Substanzmenge einerseits, anderseits die kürzere Zwischenzeit erklärt das Ansteigen des Moleculargewichtes bei der dritten Beobachtung im Vergleich zur zweiten. Nach weiteren 40 Minuten entsprach die Gefrierpunkterniedrigung nur mehr einem Moleculargewicht von 202, was sich auch wieder durch fortschreitende Dissociation erklären liesse.

Zerlegung des Desoxaläthers durch Phenylhydrazin.

Aus den durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther erhaltenen Producten wurde mit Phenylhydrazin ein Niederschlag erhalten, welcher auch direct aus reinem Desoxaläther durch Behandlung mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat dargestellt werden konnte.

Zu seiner Darstellung lösten wir 18 *g* Desoxaläther in möglichst wenig Alkohol und liessen denselben mit einer wässerigen Lösung von mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat versetzt auf dem Wasserbade $1^1/_2$ Stunden stehen. Es schied sich ein gelbes Öl aus, das nach dem Erkalten erstarrte, in Wasser nahezu unlöslich, in Alkohol leicht löslich zu sein schien.

Digitized by Google

Wir trennten daher das erstarrte Öl von der wässerigen Flüssigkeit durch Filtration, wuschen es mit kaltem Wasser und pressten zwischen Filtrirpapier ab. Der Niederschlag wurde nun in Alkohol gelöst und aus diesem mit Wasser ausgefällt. Die jetzt ausfallenden, glänzend gelben, krystallinischen Blättchen wurden wieder filtrirt, gewaschen und auf Thonplatten im Vacuum, später auch im Trockenschrank bei 100° dem Trocknen überlassen.

Der corrigirte Schmelzpunkt dieser Körper lag bei 127°.

Die Elementaranalyse stimmte für eine Verbindung von der Zusammensetzung des Phenylhydrazinglyoxylsäureäthers.

I. 0·2201 *g* der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben 0·1291 *g* H_2O und 0·5001 *g* CO_2.

II. 0·2076 *g* der bei 100° getrockneten Krystalle gaben 0·1183 *g* H_2O und 0·4740 *g* CO_2.

III. 0·4622 *g* bei 100° getrockneter Krystalle ergaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas: 63·8 *cm*³ N bei 24° C. und 744·2 *mm* (red.), mithin in 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	62·40	61·82	62·28	—
H	6·24	6·53	6·33	—
N	14·63	—	—	15·04
O	16·73	—	—	—

War die analysirte Verbindung, wie die Analyse erwarten liess, Phenylhydrazinglyoxylsäureäther, so musste sich bei der Verseifung die durch E. Fischer genau beschriebene Phenylhydrazinglyoxylsäure bilden.

3·9914 *g* getrockneter Phenylhydrazinglyoxyläther wurden mit der berechneten Menge einer titrirten Lösung von reinem Ätzkali versetzt, wobei sich die Krystalle lösten, und deutlicher Alkoholgeruch wahrnehmbar war.

Nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde mit der genau äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure in zwei Partien ausgefällt.

Digitized by Google

Die zweite, reinere Partie wurde mit Wasser an der Pumpe gewaschen und auf einer Thonplatte im Vacuum über Schwefelsäure zum Trocknen gestellt. In allen Eigenschaften stimmten der so erhaltene Körper mit dem von E. Fischer[1] als Phenylhydrazinglyoxylsäure beschriebenen überein. Bei raschem Erhitzen schmolzen die Krystalle bei 137° unter Gasentwicklung, nachdem sie schon bei 130° eine Bräunung gezeigt.

0·2534 *g* ergaben 0·1112 *g* H_2O und 0·5541 *g* CO_2, entsprechend in 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8O_2H_8N_2$	Gefunden
C	58·54	58·56
H	4·88	4·89

Den von der Verbrennung erübrigten Rest der Substanz reducirten wir mit Natriumamalgam und fällten nach der Vorschrift von Elbers[1] mit Essigsäure die Phenylhydrazinessigsäure aus.

Dieselbe zeigte, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt bei 153°, während Elbers 157° angibt.

Die Säure bildet weisse Flocken und fiel nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzend weissen Blättchen aus.

0·1838 *g* Substanz gaben 0·0989 *g* H_2O und 0·3900 *g* CO_2, entsprechend in 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	57·83	57·88
H	5·91	6·02

Somit ist es wohl kaum zweifelhaft, dass der Desoxaläther unter Einwirkung des Phenylhydrazins sich gespalten hat.

Ist diese Zersetzung glatt vor sich gegangen, so war, da das eine Product Glyoxylsäureäther war, als anderes der Tartronäther zu erwarten.

[1] B., 17, 577.
[2] A., 227, 354.

Digitized by Google

Leider ist es bisher nicht gelungen, den Tartronsäureäther oder Tartronsäure unter den Reactionsproducten nachzuweisen.

Spaltung des Desoxaläthers durch Hydroxylamin.

In der Erwartung, durch Hydroxylamin ein paralleles Resultat, nämlich das Oxim des Glyoxyläthers und aus diesem das der Glyoxylsäure zu erhalten, versetzten wir 21 *g* Desoxaläther in wässeriger Lösung mit der doppelten berechneten Menge von Hydroxylamin, welches durch Sättigung von 15·5*g* seines salzsauren Salzes mit Natriumcarbonat erhalten wurde

Nach vierstündigen Erhitzen am Wasserbad wurde die jetzt grüngelb gefärbte Flüssigkeit mit Äther extrahirt.

Nach dem Abdunsten des letzteren hinterblieb ein farbloses Öl, welches auch in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Der fractionirten Destillation unterworfen, gingen bei 2 bis 3 *mm* Druck nur wenige Tropfen unter 90° über.

Die Hauptmenge ging bei 5 *mm* Druck bei 95°, bei 3 *mm* Druck bei $92^1/_2$° über.

Als das Thermometer über 100° zeigte, musste die Destillation aufgegeben werden, da sich durch starke Gasentwicklung und einen heftigen Blausäuregeruch die Zersetzung des übrigens geringen Rückstandes kundgab.

Die Analyse des bei 92° bei 2 *mm* Druck übergehenden Öles ergab:

I. 0·3042 *g* ergaben 0·1759 *g* H_2O und 0·4904 *g* CO_2.
II. 0·2364 *g* ergaben 0·1319 *g* H_2O und 0·3861 *g* CO_2.
III. 0·3159 *g* ergaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 21·2 cm^3 N bei 23·5° C. und 742·3 *mm*.

Mithin in 100 Theilen:

	Berechnet für $C_7O_5NH_{11}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C.....	44·44	43·98	44·54	—
H	5·82	6·35	6·20	—
N	7·40	—	—	7·33
O.....	42·34	—	—	—
	100·00			

Digitized by Google

Das Oxim war also nicht das erwartete Oxim des Glyoxyläthers, sondern die Spaltung des Desoxaläthers war im Sinne der oben erwähnten ersten Gleichung eingetreten; es war das Oxim des Oxomalonsäureäthers erhalten worden, welches mit dem von Conrad und Bischoff[1] erhaltenen Isonitrosomalonsäureäther identisch ist.

Der letztere, durch Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemenge von Malonäther und Natriumäthylat erhalten, konnte leider nie vollkommen von anhaftender Säure befreit werden; vielleicht ist es diesem Umstande zuzuschreiben, dass es sich bei der Destillation im Vacuum bei 2 *mm* Druck bei 90° unter Gas- und Blausäureentwicklung zersetzte. Leider war daher der Vergleich der Siedepunkte unmöglich. Aus dem Oxim des Mesoxaläthers stellten wir nach Conrad und Bischoff das Kalisalz der Säure dar, indem eine gewogene Menge des Oxims mit drei Molekülen Kali in Form concentrirter Kalilauge versetzt worden. Das Oxim löste sich unter heftiger Erwärmung, die ganze Flüssigkeit färbte sich intensiv gelb und es destillirte Alkohol ab. Nachdem mit Essigsäure schwach übersäuert worden, schied sich auf den Zusatz des doppelten Volumens Alkohol das Kalisalz als hellgelbes Öl ab, welches nach kurzer Zeit erstarrte.

Zur Reinigung nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt, stellte es eine kaum gelb gefärbte Krystallmasse dar.

0·0942 *g* des lufttrockenen Salzes gaben 0·0672 *g* K_2SO_4.

Mithin in 100 Theilen:

	Berechnet für $C_3K_2O_5NH+{}^1/_2H_2O$	Gefunden
K.....	35·84	35·51

Die mit dem Salze angestellten Reactionen stimmen mit den von den oben erwähnten Autoren gemachten Angaben; mit Eisenchlorid zeigte sich auch bei grosser Verdünnung intensive Rothfärbung, mit Kupfersulfat grüne Färbung, bei

[1] A., 209, 211.

Digitized by Google

grösserer Concentration ein grün gefärbter Niederschlag, mit Bleiacetat ein weisser Niederschlag.

Von dem anderen Spaltungsproducte des Desoxaläthers, dem Glycolsäureäther, war zu erwarten, dass er durch das vierstündige Erhitzen auf dem Wasserbade verseift und daher nur mehr Glycolsäure in der wässerigen Lösung enthalten sei.

Daher versetzten wir den wässerigen Theil mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirten neuerdings sechs- bis achtmal mit Äther.

Als Abdampfrückstand des ätherischen Auszuges hinterblieb ein leicht gelblich gefärbtes Öl, welches im Exsiccator über Schwefelsäure nach einigen Tagen in krystallinischen Nadeln erstarrt, die an der Luft wieder zerflossen. Dieses konnte möglicherweise ein Gemenge von Glykol-, Trauben- und Desoxalsäure, sowie dem Oxim des Mesoxalsäureäthers sein; um eine Trennung von diesen Verunreinigungen zu bewerkstelligen, versetzten wir die wässerige Lösung in der Wärme bis zur alkalischen Reaction mit Barytwasser, wobei ein reichlicher weisser Niederschlag ausfiel; der überschüssige Baryt wurde mit Kohlensäure ausgefällt.

Die Lösung wurde heiss filtrirt und, um das gelöste kohlensaure Baryum zu entfernen, das Filtrat zur Trockene verdampft, mit destillirtem Wasser aufgenommen und von der leichten Trübung abfiltrirt.

Da der glycolsaure Baryt in 7·9 Theilen Wasser löslich ist, dagegen die anderen hier zu erwartenden Barytsalze beinahe unlöslich sind, war in der Lösung fast reiner glycolsaurer Baryt zu erwarten.

Das Filtrat wurde im Vacuum abgedampft und der ausfallende, schwach gelblich gefärbte Krystallbrei auf einer Thonplatte in den Exsiccator gestellt.

0·1738 *g* des bei 140° getrockneten Salzes ergaben 0·1190 *g* $BaCO_3$ in 100 Theilen, mithin:

	Berechnet für $Ba(C_2H_3O_3)_2$	Gefunden
Ba	47·74	47·56.

Digitized by Google

Die Lösung des Salzes gab mit Kupfernitrat einen blaugrünen Niederschlag.

Das vorliegende Salz war mithin glycolsaurer Baryt, und es war somit der Nachweis geliefert, dass die Spaltung des Desoxaläthers durch Hydroxylamin nach der in I. beschriebenen Weise vor sich gegangen war.

Mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen sind wir noch beschäftigt.

Zu ganz besonderem Danke sind wir unserem verehrten Lehrer, Hofrath Lieben, für die grosse Förderung verpflichtet, welche er uns bei unserer Arbeit angedeihen liess.

Digitized by Google

Digitized by Google

Seite

Jeiteles B., Über β-Benzoylpicolinsäure und β-Phenylpyridylketon 501
Baczewski M., Zur Kenntniss der Arachinsäure 514
Blau F., Über die Einwirkung von Brom auf chlorwasserstoffsaure Salze und ein Verfahren zur Bestimmung der beiden Halogene neben einander 533
Altschul E., Löslichkeitsbestimmungen von Salzen der Capronsäure und Önanthylsäure. (Mit 1 Tafel) 553
Mauthner J. und *Suida W.*, Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. (IV. Abhandlung) 565
Bamberger M., Über den Nachweis von Argon in dem Gase einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien. (Mit 1 Tafel und 1 Textfigur) 590
Steyrer A. und *Seng W.*, Studien über den Desoxaläther 599

Preis des ganzen Heftes: 2 fl. 50 kr. = 5 Mk.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse, 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

Digitized by Google

278.5

1896
132.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. VIII. BIS X. HEFT.

JAHRGANG 1896. — OCTOBER BIS DECEMBER.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Jm

WIEN, 1896.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 8. bis 10. Heftes October bis December 1896 des CV. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XIX. Sitzung vom 8. October 1896: Übersicht 625

XX. Sitzung vom 15. October 1896: Übersicht 628

Brauchbar M., Über die Einwirkung von wässeriger Kalilauge und gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd 629

Ziegelbauer R., Über das Ortho-Phenylenbiguanid 640

Cohn P., Über Chinolin-Oxychinoline 659

XXI. Sitzung vom 22. October 1896: Übersicht 664

Franke A., Über die Einwirkung von alkoholischem Natron auf Isobutyraldehyd 666

Jolles A., Über eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bluteisens zu klinischen Zwecken 671

XXII. Sitzung vom 5. November 1896: Übersicht 693

XXIII. Sitzung vom 12. November 1896: Übersicht 695

XXIV. Sitzung vom 19. November 1896: Übersicht 696

XXV. Sitzung vom 3. December 1896: Übersicht 699

XXVI. Sitzung vom 10. December 1896: Übersicht 701

XXVII. Sitzung vom 17. December 1896: Übersicht 702

Murmann E., Über die quantitative Analyse des Werkkupfers . . 703

Preis des ganzen Heftes: 80 kr. = 1 Mk. 60 Pfg.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. VIII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XIX. SITZUNG VOM 8. OCTOBER 1896.

Erschienen sind im Laufe der akademischen Ferien:

Sitzungsberichte, Bd. 105 (1896), Abth. I, Heft III und IV (März und April); Abth. II. a, Heft V und VI (Mai und Juni); Abth. II. b, Heft V—VII (Mai bis Juli) und Abth. III, Heft I—V (Jänner bis Mai).

Monatshefte für Chemie, Bd. 17 (1896), Heft V—VII (Mai bis Juli) und Heft VIII (August).

Denkschriften, Bd. 63 (1896) und die Collectiv-Ausgabe: Tiefseeberichte (V. Reihe); ferner der

Akademische Almanach, 46. Jahrgang (1896).

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, begrüsst die Classe bei Wiederaufnahme der Sitzungen nach den akademischen Ferien und heisst das neueingetretene Mitglied Herrn Prof. Franz Exner herzlich willkommen.

Hierauf gedenkt der Vorsitzende der Verluste, welche die kaiserl. Akademie und speciell diese Classe seit der letzten Sitzung durch das Ableben zweier ausländischer correspondirender Mitglieder erlitten hat, und zwar am 9. Juli l. J. durch den Tod des Geheimen Bergrathes Prof. Dr. Heinrich Ernst Beyrich in Berlin und am 13. Juli l. J. durch den Tod des Herrn Prof. Dr. August Kekulé in Bonn.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide an diesen Verlusten durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär verliest den h. Curatorial-Erlass vom 20. August 1896, Nr. 110, in welchem mitgetheilt wird, dass

Digitized by Google

Se. k. und k. Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog Rainer als Curator der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften die von derselben in ihrer a. o. Gesammtsitzung vom 1. Juni d. J. beschlossenen Änderungen der §§. 46, 64, 66, 67 und 71 ihrer Geschäftsordnung mit höchster Entschliessung vom 14. August d. J. genehmigend zur Kenntniss genommen habe.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus: die Herren Professoren Zd. H. Skraup in Graz und F. Exner in Wien für ihre Wahl zu wirklichen Mitgliedern und Herr Prof. J. Pernter in Innsbruck für seine Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine Arbeit des Herrn Rudolf Ziegelbauer in Graz: »Über das Ortho-Phenylenbiguanid«.

Das c. M. Herr Prof. R. v. Wettstein übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die europäischen Arten der Gattung *Gentiana* aus der Section *Endotricha* Froel. und ihr entwicklungsgeschichtlicher Zusammenhang.«

Das c. M. Herr Prof. Hans Molisch übersendet eine Arbeit unter dem Titel: »Die Ernährung der Algen« (Süsswasseralgen, II. Abhandlung).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über eine neue Folgerung aus der Maxwell'schen Theorie der elektrischen Erscheinungen«, von Dr. Anton Scheye in Berlin.
2. »Über regelmässige und unregelmässige Körper«, von Herrn H. Friedrich, Ingenieur in Pilsen.

Das w. M. Herr Prof. Friedrich Brauer legt eine genaue Beschreibung mehrerer exotischer Oestriden-Larven vor, welche Herr Oskar Neumann in Afrika gefunden hat.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Albert Ier, Prince de Monaco, Résultats des Campagnes Scientifiques accomplie sur Son Yacht »Hirondelle«. Publiés sous la direction avec le concours de M. Jules Richard, chargé des Travaux zoologiques à bord. Fascicule X. Poissons provenant des campagnes 1885—1888 par R. Collett. (Avec 6 planches.) Monaco, 1896; Folio.

Sevětínský J., Dějiny Lesů v Čechách. V Písku, 1895; 8°.

Digitized by Google

XX. SITZUNG VOM 15. OCTOBER 1896.

Herr Prof. G. G. Stokes in Cambridge spricht den Dank aus für seine Wahl zum ausländischen Ehrenmitgliede dieser Classe.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Dr. Paul Cohn:

1. »Über Chinolin-Phenoläther«.
2. »Über die Aufspaltung des Cyclophenylenbenzylidenoxyds«.

Herr Dr. Friedrich Junker in Urach (Württemberg) übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Die symmetrischen Functionen der gemeinschaftlichen Variablenpaare ternärer Formen. Tafeln der ternären symmetrischen Functionen vom Gewicht 1 bis 6«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium: »Über die Einwirkung von wässeriger Kalilauge und gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd« von M. Brauchbar.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von wässeriger Kalilauge und gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd

von

Maximilian Brauchbar.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Einwirkung von wässeriger Kalilauge auf Isobutyraldehyd.

Fossek berichtet,[1] dass er durch Einwirkung von wässerigem Kali auf Isobutyraldehyd eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure $C_8H_{16}O_3$ mit dem Schmelzpunkte 75—80° C., ferner zwei neutrale, krystallinische Körper $C_8H_{18}O_2$, deren einer den Schmelzpunkt 51·5° C. und den Siedepunkt 222—223° C., deren anderer den Schmelzpunkt 90° C. und höheren Siedepunkt als der erstere besitzt, erhalten habe.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Adolf Lieben unternahm ich es, besagte Einwirkung eingehend zu studiren.

Zu diesem Zwecke wurde der durch Polymerisation gereinigte Isobutyraldehyd mit wässeriger Kalilauge (1000 cm^3 der Lösung enthielten 92·347 g KOH), wobei von beiden Flüssigkeiten das gleiche Volumen genommen wurde, zusammengebracht und 14 Tage verschlossen stehen gelassen. Sodann war der Geruch nach Aldehyd fast vollständig verschwunden und die obere ölige Schichte trüb und dickflüssig geworden. Nachdem die wässerige Schichte abgehoben worden war, versuchte ich bei dem Öle eine Trennung der etwa entstandenen Producte durch Destillation mit Wasserdampf herbeizuführen.

[1] Monatshefte für Chemie, 3, 622.

Digitized by Google

was jedoch nicht gelang. Zudem waren die auf später erörtertem Wege erhaltenen Körper nur schwer von Feuchtigkeit vollständig zu befreien und gaben daher immer falsche Analysenresultate. In Folge dessen schien es angezeigt, die ölige Schichte zunächst von etwa anhaftender Kalilauge durch Waschen mit Wasser zu befreien und sodann auszuäthern, während die Kalischichte aufbewahrt wurde, um auf etwa entstandene und an Kali gebundene Säuren geprüft zu werden. Das Öl selbst wurde, nachdem der unveränderte Aldehyd (Siedepunkt 64—70° C.) entfernt worden war, der Destillation im Vacuum unterworfen.

Ich erhielt nach umständlicher Fractionirung, die gleich den übrigen Operationen wegen der leichten Oxydirbarkeit des Productes im Kohlensäurestrome vorgenommen wurde und aus später zu erörternden Gründen mit grossen Verlusten verbunden war, ein Öl, welches bei 17 *mm* Druck bei 104—109° C. überging. Die höheren Nebenproducte waren in so geringer Menge vorhanden, dass sie sich einer Bestimmung ihrer Siedepunkte und daher auch einer eingehenderen Untersuchung entzogen.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

I. 0·2228 *g* Substanz gaben 0·5445 *g* CO_2 und 0·222 *g* H_2O.
II. 0·2190 *g* Substanz gaben 0·5346 *g* CO_2 und 0·216 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C_4H_8O
	I	II	
C	66·65	66·57	66·67
H	11·07	10·96	11·11

Der Körper ist also der Analyse nach ein Polymeres des Isobutyraldehydes.

Bei längerer Aufbewahrung in Kohlensäureatmosphäre erstarrte das Condensationsproduct in weissen, fettigen, zerfliesslichen Krystallen von bitterem Geschmacke und nicht unangenehmen Geruche, welche den Schmelzpunkt 90—92° C. aufwiesen.

Nach diesen Beobachtungen scheint dieser Körper mit jenem Fossek's identisch zu sein, dem er die Formel $C_8H_{18}O_2$ zuerkennt und welcher bei 90° C. schmilzt.

Digitized by Google

Eine Siedepunktsbestimmung in ganz kleinem Massstabe unter Atmosphärendruck zeigte den ungefähren Siedepunkt von über 180° C., wobei deutlich der Geruch nach Isobutyraldehyd nachweisbar war.

Daraufhin versuchte ich eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Naphtalindampfe.

Gewicht der Substanz = 0·0855 *g*,
Barometerstand bei 20° C. = 753 *mm*,
Abgelesenes Luftvolumen = 29 cm^3,
Tension des H_2O-Dampfes = 17·391,
Temperatur = 20° C.

Daraus ergibt sich die Dichte, auf Luft bezogen:

$$d = 2 \cdot 5,$$

und das Moleculargewicht:

$$m = 72 \cdot 17.$$

72 ist aber das Moleculargewicht des Isobutyraldehydes. Die Substanz ist demnach vollständig dissociirt.

Gestützt auf diese Wahrnehmung, versuchte ich den Körper durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler in Aldehyd zurückzuverwandeln, was denn auch vollständig gelang.

Zur Feststellung des Moleculargewichtes bediente ich mich der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke nach A. W. Hofmann.

I. Gewicht der Substanz = 0·103 *g*,
Barometerstand bei 18° C. = 751·5 *mm*,
erhitzte Quecksilbersäule = 435 *mm*,
nicht erhitzte Quecksilbersäule = 223 *mm* (23° C.),
Volumen des Dampfes = 96·77 cm^3,
Heizflüssigkeit: Toluol (107·5° C).

II. Gewicht der Substanz = 0·0885 *g*,
Barometerstand bei 20·2° C. = 749 *mm*,
erhitzte Quecksilbersäule = 345 *mm*,
nicht erhitzte Quecksilbersäule = 309 *mm* (19° C.),
Volumen des Dampfes = 98·24 cm^3,

Digitized by Google

Tension des Hg = 2·705 (136° C.),
Heizflüssigkeit: Xylol.

Daraus ergibt sich die Dichte, auf Luft bezogen:

	I	II
d	5·01	4·8

und das Moleculargewicht:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{16}O_2$
	I	II	
m	144·6	138·6	144

Daher ist der Körper als dimoleculare Modification des Isobutyraldehydes anzusehen.

Auf Grund dieser Beobachtungen und hauptsächlich wegen der Leichtigkeit, mit welcher der neue Körper sich in Isobutyraldehyd verwandelt, konnte man versucht sein, eine Sauerstoffverkettung anzunehmen.

Die wässerige, KOH-hältige Schichte wurde auf Säuren geprüft. Zu diesem Ende wurde Schwefelsäure im Überschusse zugesetzt und das Reactionsgemisch destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging eine Säure über. Durch wiederholte Destillation wurde das saure Destillat concentrirt und dieses sodann mit feuchtem Silberoxyd am Rückflusskühler gekocht.

Die Analyse des Silbersalzes stimmte für isobuttersaures Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
Ag	55·19	55·3

Als ich ein zweitesmal die Condensation vornahm und das Gemenge drei Wochen länger stehen liess, erhielt ich bei der Fractionirung ein Product, das bei 16 *mm* Druck bei 123—133° C. überging. Dasselbe erstarrte fast vollständig. Beim Absaugen der Krystalle erhielt ich einen der Menge nach weit grösseren, krystallisirten Rückstand (Product I) und ein Filtrat (Product II).

Digitized by Google

Product I.

Die Krystalle wurden abgepresst und ergaben bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·3095 *g* Substanz gaben 0·7443 *g* CO_2 und 0·3304 *g* H_2O

In 100 Theilen:

C.....65·55
H.....11·85

Diese Zahlen zeigen im Kohlenstoffgehalte annähernde Übereinstimmung mit denen des 2, 2, 4-Trimethyl-Pentan-1, 3-diol (Fossek's Diisopropylglycol, C = 65·76%);[1] der Wasserstoffgehalt hält die Mitte zwischen dem des genannten Glycoles (H = 12·3%) und dem des Diisobutyraldehydes (H = 11·11%).

Da die Krystalle den Schmelzpunkt 52° C. zeigten, ferner auch der Siedepunkt annähernd mit dem des Glycoles übereinstimmte, erschien es wahrscheinlich, dass die Hauptmenge des krystallisirten Productes dieses Glycol wäre. Die schwach saure Reaction der Krystalle aber, die keineswegs vom Glycol herrühren konnte, wies auf eine Verunreinigung durch Diisobutyraldehyd hin, dessen Vorhandensein durch die unten beschriebene Untersuchung des Filtrates (Product II) bestätigt wurde. Da eine Trennung der beiden Körper durch fractionirte Destillation wegen der einander naheliegenden Siedepunkte unmöglich war, versuchte ich auf andere Weise, nämlich durch Zerstörung des einen die Identität des anderen festzustellen.

3 *g* der abgesaugten und abgepressten Krystalle wurden am Rückflusskühler durch $1^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt, um den anwesenden Diisobutyraldehyd durch Dissociation zu zerstören. Beim Destilliren ging sodann zuerst eine kleine Menge Aldehydes (64—76° C.) über, worauf bei 223° C. das Glycol constant destillirte. Dieses zeigte den Schmelzpunkt 51° C. und gab durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zwei Producte mit den Siedepunkten 122—123° C. und 260°

[1] Monatshefte für Chemie, 1896, S. 45.

Digitized by Google

bis 265° C. (unter Atmosphärendruck), welche daher identisch sind mit den beiden von Franke[1] vollständig aufgeklärten Oxyden.

Product II.

Das Filtrat wurde im Vacuum fractionirt und liess ein Product abscheiden, das bei 95—100° C. (16 *mm* Druck) destillirte.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0·2995*g* Substanz gaben 0·7312*g* CO_2 und 0·3020*g* H_2O.
II. 0·1374*g* Substanz gaben 0·3340*g* CO_2 und 0·1380*g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C_4H_8O
	I.	II.	
C.....	66·578	66·30	66·67
H.....	11·18	11·13	11·11

Nachdem nun mit Sicherheit das Vorhandensein des Polymeren bewiesen war, erübrigte noch, den Grund zu ermitteln, warum bei dem ersten Versuche, also bei kürzerer Einwirkungsdauer, Diisobutyraldehyd, bei dem zweiten Versuche, also bei längerer Einwirkungsdauer, das Glycol als Hauptproduct entstand. Es lag nahe, anzunehmen, dass bei längerer Einwirkung der Kalilauge auf den bereits gebildeten Diisobutyraldehyd ein Theil desselben sich zu Isobuttersäure oxydire auf Kosten eines anderen Theiles, der zum Glycole reducirt wird.

Wenn diese Annahme richtig war, musste Diisobutyraldehyd bei längerer Einwirkung von Kalilauge Glycol geben; in der That gaben wenige Krystalle des Polymeren, mit Kalilauge von dem oben angeführten Titre zusammengebracht, besagtes Glycol.

Um nun zum Zwecke einer eingehenderen Untersuchung grössere Quantitäten dieses Diisobutyraldehyds darzustellen, war die Condensation mit wässeriger Kalilauge keineswegs der geeignete Weg, da auf diese Weise wegen der Verunreinigung mit Glycol nur sehr schwer ein reines Product in grösserer Menge erhalten werden konnte.

[1] Monatshefte für Chemie, 1896, S. 50.

Digitized by Google

Ich hatte gleichzeitig mit obiger Untersuchung auch Gelegenheit, die Einwirkung von gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd zu studiren. Auf diesem Wege erhielt ich ein einheitliches Product, welches, wie unten nachgewiesen werden soll, sich als identisch erwies mit dem Körper $C_8H_{16}O_2$. Dieser Umstand gestattete mir, den Constitutionsbeweis zu Ende zu führen.

Einwirkung von gesättigter Pottaschelösung auf Isobutyraldehyd.

Urech[1] erhielt bei der Einwirkung von Pottasche auf Isobutyraldehyd ein Polymeres desselben, welches er wegen der leichten Zersetzlichkeit durch Destillation nicht reinigen konnte. Da auch die Dampfdichtebestimmungen, deren der genannte Forscher eine grosse Anzahl ausführte, ihm keinen Aufschluss über die wirkliche Moleculargrösse des Körpers gaben, da derselbe sich selbst im luftverdünnten Raume zersetzte, so ertheilte er seinem Producte nach Analogie des Metacetaldehydes die Formel $n(C_4H_8O)$.

Ich liess gleiche Volumina reinen Isobutyraldehyds und gesättigter Pottaschelösung durch sechs Wochen im verschlossenen Gefässe aufeinander einwirken. Nachdem das Gemenge wiederholt geschüttelt worden war, trat, begleitet von einiger Wärmeentwicklung, unter ziemlicher Volumabnahme starke Verdickung ein. Sowie der Geruch nach Isobutyraldehyd fast vollständig verschwunden war, wurden die beiden Schichten voneinander getrennt, das milchig trübe Öl ausgeäthert und der Destillation im Vacuum unterworfen. Hiebei zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, dass das Product sich manchmal, wenn auch mit grossen Verlusten (wegen der Dissociation in Isobutyraldehyd) ausfractioniren liess, manchmal jedoch bis auf den letzten Tropfen sich in Isobutyraldehyd zurückverwandelte. Die Siedepunkte des Körpers schwankten bei den wiederholten Destillationen (bei gutem Vacuum) zwischen 90° und 120° C.

Da bei dieser Condensation ein Nebenproduct nicht constatirt werden konnte, erwies es sich als vortheilhaft, den

[1] Berl. Ber., Bd. 12, 1744.

Digitized by Google

Körper nur durch Waschen mit Wasser von anhaftender Pottasche zu befreien, mit Chlorcalcium zu trocknen und undestillirt zu den folgenden Versuchen zu verwenden.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1465 *g* Substanz gaben 0·3575 *g* CO_2 und 0·144 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_4H_8O
C.....	66·55	66·67
H.....	10·92	11·11

Beim Erhitzen bis zur Siedetemperatur durch längere Zeit dissociirte der Körper vollständig in Isobutyraldehyd, krystallisirte bei längerer Aufbewahrung unter Luftabschluss aus und zeigte den Schmelzpunkt 90—92°.

Schon nach diesen Beobachtungen steht die Identität dieses Productes mit dem durch die Einwirkung von Kalilauge entstandenen Diisobutyraldehyde ($C_8H_{16}O_2$) unzweifelhaft fest.

Zunächst war es erforderlich, die Stellungen der beiden Sauerstoffatome festzustellen.

Acetylderivat.

7 *g* der Substanz wurden mit etwas mehr als der für zwei Hydroxyle berechneten Menge Acetylchlorid zusammengebracht und durch sechs Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler mit vorgestecktem Chlorcalciumrohre erhitzt. Die rothbraun gefärbte Flüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen, um etwa vorhandene Essigsäure zu entfernen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 18 *mm* Druck destillirte die Flüssigkeit bei 136 139° C. schwach gelb gefärbt mit an Acetylchlorid erinnerndem Geruche über.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1572 *g* Substanz gaben 0·3698 *g* CO_2 und 0·1365 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}O_2.(C_2H_3O)$
C.....	64·15	64·52
H.....	9·64	9·68

Digitized by Google

Es ist daher ein Monoacetat entstanden, also nur eine Hydroxylgruppe vorhanden.

Oximversuch.

5·08 *g* Substanz wurden, mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat in weingeistiger Lösung vereinigt, im Wasserbade am Rückflusskühler durch zwei Stunden erhitzt. Sodann trat ein scharfer Geruch auf. Der Alkohol wurde abdestillirt, das Product ausgeäthert und hierauf im Vacuum destillirt.

Bei 16 *mm* Druck ging das Oxim bei 140° C. als farbloses, sehr zähflüssiges Öl über.

Die Elementaranalyse wurde mit vorgelegter, sorgfältig reducirter Kupferspirale ausgeführt.

0·3948 *g* Substanz gaben 0·8671 *g* CO_2 und 0·3742 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}O.(NOH)$
C.....	59·9	60·38
H.....	10·53	10·69

Darnach erscheint es sehr wahrscheinlich, dass der Körper die Constitution eines Aldoles besitze, eine Vermuthung, die aber erst durch entsprechende Resultate der Reduction einer- und der Oxydation anderseits zur Gewissheit werden kann.

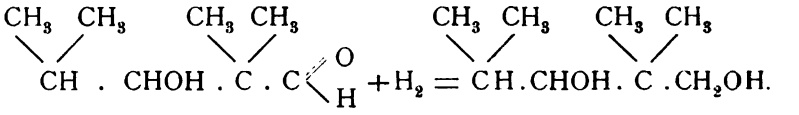
Reduction.

Ein Versuch, den Körper durch Behandlung mit Eisenfeilspänen und verdünnter Essigsäure in Glycol überzuführen, misslang, da das Product unangegriffen blieb. 2 *g* der Substanz wurden daher in wenig Alkohol gelöst und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit in Bezug auf das Polymere überschüssigem Natriumamalgam in kleinen Portionen versetzt. Es trat lebhafte Wasserstoffentwicklung ein. Nach beendigter Reaction wurde das noch immer schwach saure Gemisch ausgeäthert und das rückständige Öl unter Atmosphärendruck destillirt. Zuerst ging ein kleiner Vorlauf von 64—70° C. über,

Digitized by Google

also Isobutyraldehyd, der durch Dissociation des unveränderten Polymeren entstanden gedacht werden muss; sodann destillirte bei 223° C. constant das Glycol, welches erstarrte, den Schmelzpunkt 51° C. aufwies und als 2-,2-,4-Trimethylpentan-1-,3-diol angesprochen werden muss.

Die Reaction verlief also gemäss der Gleichung



Demnach müsste der Körper durch Oxydation in die entsprechende Oxysäure übergehen.

Oxydation.

5·9 *g* der Substanz wurden in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit 3·2 *g* in Wasser gelösten Permanganates bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung entfärbte sich rasch unter Abscheidung von Braunstein, der sich nach zwei Wochen wieder gelöst hatte. Das ganze Gemenge wurde sodann mit Wasserdämpfen destillirt, um etwa entstandene flüchtige Producte aufzufangen. Aus dem Destillate konnte durch wiederholte Destillation eine kleine Menge eines Öles ausgeschieden werden, welches unter Atmosphärendruck fractionirt wurde. Von 64—76° C. gingen wenige Tropfen Isobutyraldehyd über (Dissociationsproduct des Polymeren) und von 120—130° C. eine geringe Menge Öles, welches dem Siedepunkte und Geruche nach als Diisopropylketon anzusehen sein dürfte.

Der Rückstand wurde abgedampft und obgleich er sauer war, noch mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um etwa vorhandene fixe Säuren freizumachen, und ausgeäthert. Nach Entfernung des Äthers hinterblieben sehr schöne, fast farblose Krystalle, welche, aus Äther umkrystallisirt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, den Schmelzpunkt 92° C. zeigten.

Die Elementaranalyse ergab:

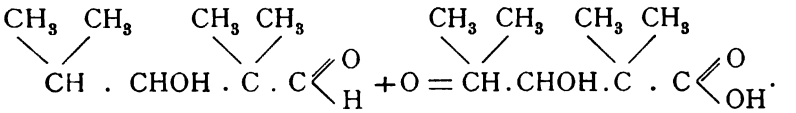
0·3639 *g* Substanz gaben 0·7978 *g* CO_2 und 0·3135 *g* H_2O.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

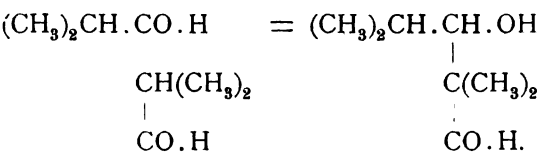
	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}O_3$
C.....	59·79	60·00
H.....	9·57	10·00

Die Reaction ging demnach folgendermassen vor sich:



Die entstandene Säure ist daher identisch mit der von Fossek[1] entdeckten Oxysäure $C_8H_{16}O_3$, deren Vorhandensein im ursprünglichen Reactionsgemenge Fossek's dadurch erklärt werden muss, dass das Polymere in Gegenwart von Luft sich zur Oxysäure oxydirte.

Nach alldem steht die Constitution des Körpers $C_8H_{16}O_2$ fest, welcher als ein Aldol, entstanden aus zwei Molekülen Isobutyraldehyd, aufzufassen ist. Bei der Einwirkung von wässeriger Kalilauge oder gesättigter Pottaschelösung findet also Aldolcondensation des Isobutyraldehyds statt gemäss der Gleichung



Zum Schlusse drängt es mich, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben, für die wichtigen Rathschläge, die er mir im Verlaufe meiner Arbeit zu Theil werden liess, und das grosse Interesse, das er derselben entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

[1] Monatshefte für Chemie, 1896, S. 44.

Digitized by Google

Über das Ortho-Phenylenbiguanid

von

Rudolf Ziegelbauer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Zur Herstellung substituirter Biguanide sind gegenwärtig besonders zwei Methoden üblich.

Die eine besteht in der Entschwefelung substituirter Guanylthioharnstoffe; nach derselben wurde von Bamberger[1] das Phenyl- und das α-Diphenylbiguanid, von Rathke[2] das Triphenylbiguanid erhalten.

Die andere Methode beruht auf der Einwirkung von Dicyandiamid auf Amine. Diese wurde von Herth[3] ausgearbeitet und später von Smolka und Friedreich[4] verschiedentlich modificirt. Nach derselben wurden das Methyl-,[5] Äthyl-,[6] Isobutyl-,[7] Diäthyl-,[8] β-Diphenyl-[9] und das Piperylbiguanid[10] hergestellt.

Ausser dem Piperylbiguanid, welches sich von einer Imidbase $\overset{II}{R}.NH$ ableitet, sind also nur Abkömmlinge von primären und secundären Monaminen mit Hilfe von Dicyandiamid hergestellt worden.

---

[1] B. B. XIII, 1582, 1584.
[2] B. B. XXIII, 1672.
[3] M. I, 88.
[4] M. IX, 228; X, 86.
[5] Reibenschuh, M. IV, 388.
[6] Emich, M. IV, 395.
[7] Smolka, IV, 815.
[8] Emich, M. XII, 17, 20.
[9] Ebenda.
[10] Bamberger und Seeberger, B. B. XXIV. 899.

Digitized by Google

Es erschien interessant, der Frage näher zu treten, ob und wie Diamine auf Dicyandiamid einwirken.

Bei den Monaminen besteht die Einwirkung in einem additionellen Vorgange:

$$\underset{\text{Dicyandiamid}}{C_2H_4N_4} + \underset{\text{prim. Amin}}{R.NH_2} = \underset{\text{subst. Biguanid}}{C_2H_6N_5.R}$$

oder

$$C_2H_4N_4 + \underset{\text{sec. Amin}}{R_2.NH} = C_2H_5N_5.R_2.$$

Dasselbe war von vornherein für die Diamine zu erwarten, und je nachdem eine oder beide Amingruppen in Reaction träten, waren zwei Reihen von Biguaniden denkbar:

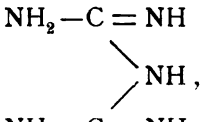
$$C_2H_4N_4 + \overset{\text{II}}{\underset{\text{Diamin}}{R}}.(NH_2)_2 = C_2H_6N_5.\overset{\text{II}}{R}NH_2$$

oder

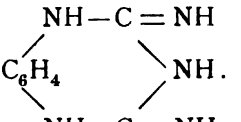
$$2C_2H_4N_4 + \overset{\text{II}}{R}.(NH_2)_2 = (C_2H_6N_5)_2.\overset{\text{II}}{R}.$$

Die im experimentellen Theile folgenden Beobachtungen am *o*-Phenylendiamin führen indess zu anderen Ergebnissen. Die Reaction verläuft nämlich hier nicht als einfacher Additionsvorgang, sondern es entsteht unter Ammoniakabspaltung und wahrscheinlicher Ringschliessung ein Körper von der Formel $C_8H_9N_5$, der aber auch alle Eigenschaften eines echten Biguanids besitzt.

Derselbe lässt sich vom Biguanide dadurch ableiten, dass in diesem zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Radical Phenylen ersetzt werden:



Biguanid



neuer Körper.

Demnach kommt dem neuen Körper der Name Phenylenbiguanid zu.

Gleich dem einfachen Biguanide ist dieses eine einsäurige Base, welche mit vielen Säuren gut krystallisirende Salze gibt. Die Zusammensetzung dieser Salze stimmt im Allgemeinen

Digitized by Google

überein mit der der sonst bekannten Biguanidsalze. Daher ist ihre Nomenclatur auch analog der üblichen gebildet worden. Im Verlaufe werden also jene Salze als normale bezeichnet, welche auf ein Molekül Base auch ein Molekül einer einbasischen Säure enthalten. Die an Säure reicheren Salze werden saure genannt, wobei aber zu bemerken ist, dass auch die als normal bezeichneten auf Lackmus sauer reagiren.

Wie das einfache Biguanid gibt auch das *o*-Phenylenbiguanid mit einigen Metallen (Kobalt, Nickel) unter Ersetzung von Wasserstoff Metallbasen.

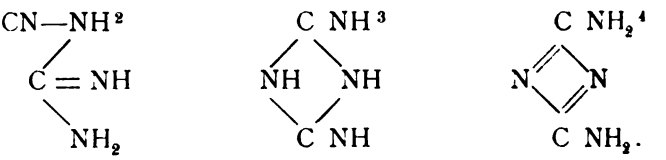
Nach Smolka[1] nähern sich im Allgemeinen die Biguanide in ihrem chemischen Verhalten den Alkalien, während ihre Kupferverbindungen den Charakter von Erdalkalien besitzen.

Dies trifft für das *o*-Phenylenbiguanid nicht zu. Dasselbe stimmt vielmehr in manchen Eigenschaften mit den Erdalkalien überein, so in der Schwerlöslichkeit der freien Base und jener einiger Salze, z. B. des Sulfates, Chromates, Ferrocyanates.

An dieser Stelle sind vielleicht einige Bemerkungen über die Constitution des Dicyandiamides nicht ganz unpassend angebracht.

Bekanntlich sind für das Dicyandiamid die folgenden drei Constitutionsformeln aufgestellt worden:

I. II. III.



Um zu entscheiden, welche von diesen die richtige sei, wurde auch mehrfach die Biguanidbildung bei der Einwirkung von Dicyandiamid auf Amine herangezogen.

Thatsächlich ist es auf diesem Wege sowohl Emich[5] bei der Synthese zweifach substituirter Biguanide, wie Bamberger

[1] M. IV, 832.

[2] Bamberger, B. B. XVI, 1074.

[3] Baumann, B. B. VII, 447.

[4] A. W. Hofmann, B. B. XIX, 2086; Klason, J. pr. [33] 126.

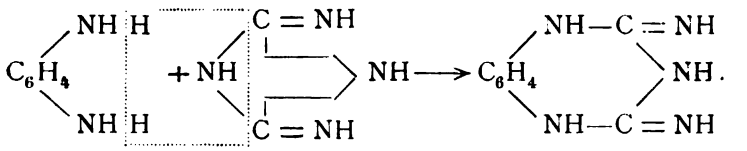
[5] L. c.

Digitized by Google

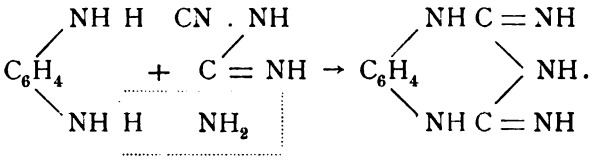
und Seeberger[1] bei jener des Piperylbiguanids gelungen, nachzuweisen, dass in diesen Fällen das Dicyandiamid nicht im Sinne der Diamidformel reagirt.

Zu denselben Ergebnissen führt auch eine in dieser Richtung angestellte Betrachtung der Entstehung des *o*-Phenylenbiguanids.

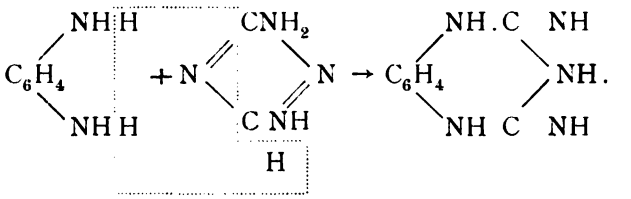
Am einfachsten veranschaulicht zweifellos die Imidformel den Reactionsverlauf:



Aber auch die Cyanguanidinformel erklärt den Process vollkommen:



Hingegen macht die Diamidformel die Annahme von Bindungswechseln und Atomwanderung, also einer völligen Umlagerung nothwendig:



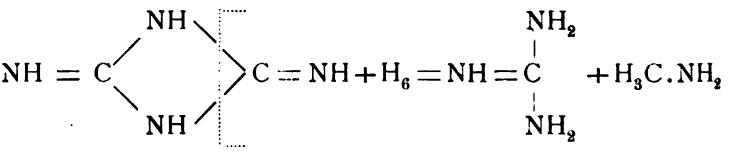
Rathke[2] schliesst auf Grund des chemischen Verhaltens seines Triphenyldicarbimides überhaupt jede Ringformel für das Dicyandiamid aus; Bamberger und Seeberger[3] haben durch die nachfolgenden zwei Reactionen sehr schwer-

[1] L. c.
[2] B. B. XXIII, 1669.
[3] B. B. XXIX, 1583.

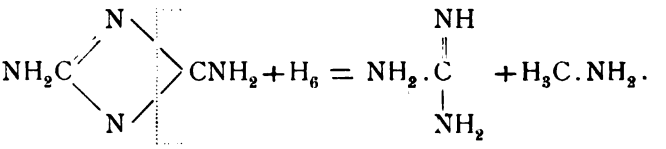
Digitized by Google

wiegende Gründe zu Gunsten der Cyangunidinformel erbracht. Dicyandiamid gibt bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure Guanidin und Methylamin, bei der Behandlung mit Hydroxylamin als Hauptproduct Dicyandiamidin und neben anderen Zerfallsproducten auch Blausäure. Es ist den genannten Autoren also wirklich gelungen, einerseits Guanidin, anderseits den einfachsten Cyanabkömmling aus Dicyandiamid abzuspalten. So sehr dies zu Gunsten der Cyanguanidinformel spricht, so schliesst es trotzdem auch die beiden anderen Formeln nicht absolut aus.

Bei der erstangeführten Reaction brauchen nur die gelösten Bindungen durch den nascirenden Wasserstoff abgesättigt werden z. B. für die Imidformel:



und für die Diamidformel:



Bei der zweiten Reaction (Einwirkung von Hydroxylamin) entsteht als Hauptproduct Dicyandiamidin. Die Entstehung dieses Körpers ist schon seit Langem mittelst aller drei Formeln erklärt worden. Neben anderen Zerfallsproducten (Kohlensäure, Stickoxydul) tritt aber auch in beträchtlicherer Menge Cyanwasserstoff auf; dadurch ist aber die Diamidformel wenigstens gewiss nicht ausgeschlossen, da sie ja zwei Cyangruppen enthält.

Dass die Cyanguanidinformel diese Reactionen in der denkbar einfachsten Weise erklärt, ist selbstverständlich. Ihr Hauptvorzug liegt aber darin, dass sie die weitaus überwiegende Anzahl von Reactionen zwanglos zu erklären vermag.

Digitized by Google

Trotzdem dürfte es aber noch immer das Sicherste sein, vorläufig in obigen Formeln nur Umsetzungsformeln zu sehen, wofür sich vor den letztcitirten Arbeiten auch Rathke[1] und Bamberger[2] ausgesprochen haben.

Experimentelles.

Durch einen Vorversuch wurde entschieden, dass *o*-Phenylendiaminchlorhydrat und Dicyandiamid in alkoholischer Lösung bei mehrstündigem Erhitzen im Einschlussrohr auf einander einwirken.

Der Inhalt des erkalteten Rohres bestand nämlich aus einer braunen Flüssigkeit und einem gelblichweissen Krystallpulver, welches, abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen, als Salmiak erkannt wurde. Im Filtrate bewirkte Salpetersäure nach dem Verjagen des Alkohols und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser eine Ausscheidung von Krystallen.

Damit war der Weg für die weitere Arbeit gegeben.

Später wurde constatirt, dass die Umsetzung nur in etwas längerer Zeit auch am Rückflusskühler bewirkt werden kann.

Ein Versuch, mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd zur Kupferbase und von dieser zum *o*-Phenylenbiguanid zu gelangen, hatte ganz abweichende Ergebnisse, worüber im Verlaufe noch berichtet werden wird.

Saures *o*-Phenylenbiguanidnitrat.

$(C_8H_9N_5)_2 . 5\,HNO_3 + 3\,H_2O$.

Versuch: 5 *g* Dicyandiamid und 10·7 *g* *o*-Phenylendiaminchlorhydrat (1 Mol. auf 1 Mol.) und etwa 50 cm^3 Alkohol wurden durch 7 Stunden auf 105° C. erhitzt.

Nach dem Öffnen wurde der Rohrinhalt am Wasserbade eingedunstet, der braune Rückstand mit Wasser aufgenommen und unter Abkühlung mit 30 cm^3 Salpetersäure (sp. G. = 1·3) versetzt. Schon nach kurzer Zeit schied sich aus der dunkelrothen Flüssigkeit eine Menge Krystalle ab. Dieselben wurden abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Aus dem

---

[1] B. B. XVIII, 3110.

[2] B. B. XXIII, 1868.

Digitized by Google

Filtrate waren durch weiteren Zusatz von Salpetersäure und Stehenlassen in flachen Schalen noch ganz beträchtliche Mengen zu gewinnen.

Die Ausbeute an Rohnitrat betrug 13 *g*.

Zur Reinigung wurde die bräunliche Krystallmasse in Partien von ungefähr $^1/_2$ *g* aus möglichst wenig kochender, verdünnter Salpetersäure (1 : 10) thunlichst rasch umkrystallisirt. Ein kleiner Zusatz von sehr reiner Thierkohle erwies sich hiebei ganz günstig. Nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisiren erschien die anfangs dunkelbraune Mutterlauge nur mehr sehr wenig gefärbt; die ausgeschiedenen Krystalle waren schwach gelblich und, unter dem Mikroskope gesehen, einheitlich. Aus den gesammelten Mutterlaugen war nichts mehr zu gewinnen und auch zum Auflösen des Rohnitrates durften nur die Allerletzten verwendet werden.

Die Ausbeute an reinem Nitrate betrug 10 *g*; wurde anstatt aus verdünnter Salpetersäure aus Wasser umkrystallisirt, so war sie kleiner.

Analyse I.

1 *g* lufttrockenes Nitrat wurde erst im Exsiccator, dann bei 100° zum constanten Gewichte gebracht; der Verlust betrug 0·0735 *g*.

0·2860 *g* im Bajonnettrohre mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, ergaben 0·2788 *g* CO_2 und 0·1085 *g* H_2O.

0·2597 *g* lieferten nach der Methode von Dumas 69·7 *cm*³ feuchten N bei 723·5 *mm* und 20° C.

Analyse II.

0·4394 *g* Nitrat gaben 0·4269 *g* CO_2 und 0·1664 *g* H_2O.

0·2397 *g* nach Dumas verbrannt, lieferten 65·7 *cm*³ feuchten N bei 722 *mm* und 21·5° C.

Neuerdings umkrystallisirt und wieder analysirt, ergaben:

Analyse III.

0·2768 *g* Nitrat, 0·2681 *g* CO_2 und 0·1074 *g* H_2O.

0·2066 *g* nach Dumas verbrannt, lieferten 56·4 *cm*³ feuchten N bei 723 *mm* und 20·5° C.

Zusammengestellt in Procenten:

	I	II	III	Mittel
C.....	26·57	26·5	26·4	26·5
H.....	4·2	4·2	4·3	4·2
N.....	29·3	29·6	29·6	29·5

Digitized by Google

Der Körper änderte also die Zusammensetzung beim Umkrystallisiren nicht mehr.

Um das Verhältniss des Gesammtstickstoffes zum Nitratstickstoffe zu ermitteln, wurde das Nitrat nach der Methode von Schulze-Tiemann[1] analysirt.

Analyse.

0·1557 *g* Nitrat ergaben 25·2 *cm*³ feuchtes NO bei 723·5 *mm* und 23·5° C. entsprechend 9·2% N.

Demnach ist das gesuchte Verhältniss 3 : 1.

Die angeführten Resultate ergaben die Formel

$$(C_8H_9N_5)_2 . 5\,HNO_3 + 3\,H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
C	26·66	26·5	im Mittel
H	4·05	4·2	
N	29·28	29·5	
Nitratstickstoff ..	9·7	9·2	
Krystallwasser ..	7·5	7·35.	

Eigenschaften.

Das saure *o*-Phenylenbiguanidnitrat stellt im wasserhältigen Zustand schwach gelbliche Krystalle dar, die sich bei 160° (uncorr.) plötzlich zersetzen. Unter dem Mikroskope zeigt es rautenförmige Blättchen, die sich in der Richtung der längeren Diagonalen häufig übergreifen, so dass grob gesägte Spiesse entstehen. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht löslich; ebenso verhält es sich gegen Alkohol.

In diesem Nitrate ist von der gesammten Salpetersäure nur ein halbes Molekül durch die Base neutralisirt, wie aus nachfolgendem Versuche hervorgeht.

---

[1] Die Zulässigkeit dieser Methode wurde in der Weise geprüft, dass reiner Kalisalpeter mit einer entsprechenden Menge der aus dem Nitrate erhältlichen reinen Base versetzt und nach Schulze-Tiemann analysirt wurde.

Analyse: 0·1785 *g* KNO_3 ergaben 44 *cm*³ feuchtes NO bei 733·5 *mm* und 23° C. entsprechend 29%; berechnet 29·7%.

Digitized by Google

0·4269 *g* lufttrockenes Nitrat wurden mit Barytwasser von einem Gehalt von 0·00593 *g* BaO im Cubikcentimeter titrirt; Lackmus als Indicator. Verbraucht wurden 35 *cm*³.

Entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für 4 Mol.	4 1/2 Mol.	5 Mol.
Salpetersäure	40%	35·04	39·4	43·8.

Ein ähnliches Verhalten hat vor Jahren Ferd. Haussner im hiesigen Laboratorium am salpetersauren Harnstoffe gefunden, nur ist bei diesem die gesammte Salpetersäure durch Lauge titrirbar.

Die kalt gesättigte, wässerige Lösung des Nitrates gibt mit Platinchlorid, chromsaurem Kali, Pikrinsäure, Ferrocyankalium, krystallinische Fällungen; mit Laugen, Ammoniak oder kohlensauren Alkalien eine reichliche Ausscheidung von flimmernden, irisirenden Blättchen.

Diese letzte Reaction wurde benützt zur Herstellung von

o-Phenylenbiguanid.

$C_8H_9N_5.H^2O$.

Die warme wässerige Lösung des Nitrates wurde mit Lauge bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt und dann abgekühlt. Nach einigen Stunden wurde die ausgeschiedene Base abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, abgepresst und dann noch wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Mutterlaugen lieferten beim Eindunsten auch noch kleine Mengen, so dass die Ausbeute aus reinem Nitrat fast quantitativ ist.

Mit Salpetersäure konnte wieder das krystallisirte Nitrat hergestellt werden, die salzsaure Lösung der Base ergab die gleichen Fällungen, wie sie beim Nitrate beobachtet worden waren; es hatte somit durch die Einwirkung der Lauge keine tiefer gehende Spaltung stattgefunden.

Im Platintiegel geglüht hinterliessen 3/4 *g* Base nur unwägbare Aschestäubchen.

Analyse.

2·0962*g* lufttrockene Substanz bei 105° C. getrocknet, verloren 0·1967*g* H_2O.

0·3494 *g* getrocknete Substanz gaben im Schiffchen verbrannt 0·7021 *g* CO_2 und 0·1609 *g* H_2O.

Digitized by Google

Für die Formel $C_8H_9N_5.H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser....	9·34%	9·38%

Für die Formel $C_8H_9N_5$:

	Berechnet	Gefunden
C.....	54·85%	54·81%
H.....	5·14	5·11

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde nach der Beckmann'schen Siedemethode ausgeführt. Zuerst diente gereinigtes Aceton als Lösungsmittel. Dabei ergab aber nur der erst erhaltene Werth eine für das einfache Molekül stimmende Zahl (173 anstatt 175); bei zunehmender Concentration und längerem Sieden stieg der Siedepunkt anfangs beträchtlich, gieng aber dann so weit zurück, dass eigentlich keine Erhöhung mehr constatirt werden konnte.[1] Deshalb wurde dann Alkohol als Lösungsmittel gewählt, mit dem nachfolgende Ergebnisse erzielt wurden:

28·76 *g* Alkohol; Siedepunkt 77·9°; C = 11·5.

Substanz	Erhöhung	Concentration	Moleculargewicht	Berechnet
0·2348	0·053	0·818	177	175
0·4304	0·101	1·503	171	
0·6223	0·147	2·177	170	
0·8838	0·218	3·101	168	

Eigenschaften: Das *o*-Phenylenbiguanid stellt luftbeständige, glimmerartige, längliche Blätter von gelblicher Farbe und Perlmutterglanz dar. Langsam auskrystallisirt, sind dieselben mehrere Quadratcentimeter gross, aber immer ungemein dünn. Unter dem Mikroskope zeigen sie Streifung in der Längsrichtung und unreine, zerrissene Contouren. Die Verbindung

[1] Ein Verhalten, wie es sonst bekanntlich colloïdale Lösungen zeigen. B. B. XXVIII, 2580.

Digitized by Google

schmilzt bei 242° C. (unc.) unter Zersetzung und ist eine selbst im Sauerstoffstrome sehr schwer verbrennliche Substanz.

In kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leicht löslich. Alkohol und Aceton lösen sie leicht auf, Äther schwer, Benzol gar nicht. Die Lösungen sind gelb gefärbt und reagiren alkalisch. Mit Säuren gibt das *o*-Phenylenbiguanid krystallisirende Salze, von denen das Pikrat und das Chromat besonders schwer löslich sind; diesen folgt in der Löslichkeit das Sulfat und das Oxalat, während das Chlorid und das Acetat im Wasser leicht löslich sind.

Mit Quecksilber-, Silber-, Kupfer-, Zink- und Eisenlösungen gibt die Base flockige, in Säuren leicht lösliche Fällungen. Sie treibt Ammoniak aus, wird aber umgekehrt, wie schon erwähnt worden ist, auch durch Ammoniak gefällt.

Normales *o*-Phenylenbiguanidchlorhydrat.

$(C_8H_9N_5).HCl$.

In verdünnter Salzsäure wurde so viel Base aufgelöst, dass die Lösung neutral reagirte. Beim Eindunsten im Exsiccator schied sich das Chlorhydrat krystallisirt aus. Die Mutterlauge reagirte alkalisch.

Analyse: 0·4258 *g* ergaben 0·2794 *g* AgCl.

Für die Formel $C_8H_9N_5.HCl$:

	Berechnet	Gefunden
Cl	16·7%	16·2%

Der Fehler um 0·5% Cl erklärt sich aus der ungemein grossen Löslichkeit der Verbindung, welche ein hinreichendes Auswaschen unmöglich macht.

Dasselbe Chlorhydrat entsteht auch aller Wahrscheinlichkeit nach beim Ausgangsprocess im Einschlussrohre:

$$C_6H_4(NH_2.HCl)_2 + C_2H_4N_4 = C_8H_9N_5.HCl + NH_4.Cl.$$

Dass Salmiak als ein Reactionsproduct gefunden wurde, ist bereits erwähnt worden.

Eigenschaften: Das normale *o*-Phenylenbiguanidchlorhydrat krystallisirt in asbestartigen, farblosen Nadeln von lebhaftem Seidenglanze. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht

Digitized by Google

löslich. Beim Erhitzen auf 100° zerlegt es sich allmählich, die Uhrgläser werden trübe, und das Gewicht wird im Laufe einer Woche nicht constant.

o-Phenylenbiguanidplatinchlorid

$C_8H_9N_5.PtCl_4+2H_2O$.

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure wurde mit Platinchlorid versetzt, der entstandene, krystallinische Niederschlag aus viel kochendem Wasser, dem etwas Salzsäure zugefügt wurde, zweimal umkrystallisirt, gewaschen, abgepresst und analysirt.

Analyse I.

2·1904 *g* lufttrockene Substanz wurden bei 100° zum constanten Gewicht gebracht; Gewichtsverlust = 0·1438 *g* H_2O.

0·5235 *g* lufttrockener Verbindung mit Soda und Salpeter im Doppeltiegel nach Piria geglüht, ergaben 0·1885 *g* Pt und 0·5368 *g* Ag Cl.

Analyse II.

Von der bei 100° getrockneten Verbindung wurden 0·6592 *g* in der gleichen Weise analysirt; sie lieferten 0·2511 *g* Pt und 0·7245 *g* Ag Cl.

Analyse III.

Eine Verbrennung im Schiffchen mit Bleichromat und vorgelegtem Kupfer und Silber ergab:

0·5428 *g* getrocknete Verbindung lieferten 0·2062 *g* Pt, 0·3670 *g* CO_2 und 0·0891 *g* H_2O.

0·2121 *g* nach Dumas verbrannt, ergaben 27·5 cm^3 feuchten N bei 726 *mm* und 20° C.

In Procenten zusammengestellt für die Formel

$C_8H_9N_5.PtCl_4+2H_2O$:

	Berechnet	Gefunden Analyse I
Pt	36·2	36·0
Cl	25·8	25·6
H_2O.....	6·6	6·6.

Digitized by Google

Für die Formel $C_8H_9N_5 . PtCl_4$:

	Berechnet	Gefunden Analyse II	Gefunden Analyse III
Pt	38·1	38·0	38·0
Cl	27·7	27·6	—
C	18·6	—	18·4
H	1·8	—	1·8
N	13·7	—	14·1.

Eigenschaften. Die Platinverbindung stellt orangegelbe Krystalle von lebhaftem Glanze dar, die, unter dem Mikroskope gesehen, häufig wie Messerklingen geformt erscheinen. Beim langsamen Auskrystallisiren sind auch flache Nadeln von 15 *mm* Länge erhältlich. Über 260° erhitzt, färbt sich die Verbindung dunkler, schmilzt aber auch bei 300° noch nicht.

Selbst in heissem Wasser, heissem Alkohol, sowie in concentrirter Salzsäure ist sie sehr schwer löslich. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, reagirt sie neutral.

In Laugen löst sich diese Platinverbindung unter vorübergehender Abscheidung eines schwarzen Körpers mit dunkelbraungrüner Farbe schon in der Kälte auf und wird durch Salzsäure aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. Die verdünnten alkalischen Lösungen scheiden weder beim Kochen noch beim Versetzen mit Alkohol Platin aus.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist insoferne auffallend, als das Atomverhältniss von Cl zu Pt in derselben nicht (6 : 1), wie erwartet, sondern (4 : 1) beträgt. Diesem Atomverhältniss entsprechend, könnte sie eine Platinchlorürverbindung sein, etwa von der Formel $C_8H_9N_5 . 2HCl . PtCl_2$, mit welcher, da sie von der früher aufgestellten nur um 2 H differirt, auch die Analysenresultate übereinstimmen würden.

Allein gegen diese Zusammensetzung sprechen ausser den Eigenschaften der Verbindung auch noch andere Beobachtungen. Viel stärkere Oxydationsmittel wie Platinchlorid, nämlich Salpetersäure und Chromsäure, wirken auf das *o*-Phenylenbiguanid nur wenig ein. Angenommen aber, dass das Platinchlorid trotzdem oxydirend einwirkte, so könnte die

Digitized by Google

Ausbeute an Platinverbindung nicht die berechnete sein. Ein diesbezüglicher Versuch ergab Folgendes:

0·184 *g* *o*-Phenylenbiguanid in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid gefällt, der Niederschlag nach längerem Stehen auf gewogenem Filter gesammelt, kalt gewaschen, getrocknet und gewogen, lieferten 0·536 *g* Platinverbindung anstatt der berechneten 0·540 *g*.

Endlich wurde noch versucht, die Platinchlorürverbindung direct herzustellen. *o*-Phenylenbiguanidchlorhydrat in Wasser gelöst und mit salzsaurem Platinchlorür versetzt, ergab erst bei viel grösserer Concentration und weit längerem Stehen eine blassgraugelbe, krystallinische Fällung, die aber keinerlei Ähnlichkeit mit der früher beschriebenen besass.

Sonst findet sich das Atomverhältniss (4 : 1) z. B. noch in dem von Will[1] beschriebenen Sinaminplatinchlorid, ferner im Platinopyridin- und Platinopicolinchlorid, welche Anderson[2] hergestellt hat und in verschiedenen complicirteren anorganischen Platinbasen.

Saures *o*-Phenylenbiguanidsulfat.

$C_8H_9N_5 . H_2SO_4 + 4H_2O$.

Zur Herstellung des sauren Sulfates wurde die Lösung der Base in warmem Wasser mit Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich zunächst eine kleine Menge brauner Nadeln (vielleicht ein übersaures Salz) ab. Diese wurden rasch abgesaugt, worauf aus dem offenbar übersättigten Filtrate sofort farblose, glänzende Prismen auskrystallisirten. Gewaschen und abgepresst, waren sie analysenrein.

Analyse:

1·2083 *g* Sulfat, zuerst im Exsiccator, dann bei 105° getrocknet, verloren 0·2482 *g* H_2O.

0·8460 *g* lufttrockenes Sulfat lieferten 0·5722 *g* $BaSO_4$.

---

[1] A. 52, 15.

[2] A. 96, 200.

Digitized by Google

Für die Formel $C_8H_9N_5 . H_2SO_4 + 4H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
SO_4	27·83%	27·85%
H_2O	20·7	20·7

Eigenschaften. Das saure *o*-Phenylenbiguanidsulfat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in heissem leicht; ebenso verhält es sich gegen Alkohol. Aus der warmen Lösung scheidet es sich als dicke Flüssigkeit ab, die erst nach längerer Zeit oder beim Berühren mit einem Krystall erstarrt. Es reagirt stark sauer.

Normales Phenylenbiguanidsulfat

$(C_8H_9N_5)_2 . H_2SO_4 + H_2O$.

Wurde in einer gewogenen Menge des sauren Sulfates die Hälfte der vorhandenen Schwefelsäure mit titrirtem Barytwasser gefällt und das Filtrat eingeengt, so schieden sich allmälig hell bräunlich gefärbte, sehr harte Krystallwarzen aus.

Analyse: 0·5612*g* bei 125° getrocknet, verloren 0·0184*g* H_2O; sodann aufgelöst und mit Chlorbaryum gefällt, ergab die obige Menge 0·2756*g* $BaSO_4$.

Für die Formel $(C_8H_9N_5)_2H_2SO_4 + H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
SO_4	20·6%	20·4%
H_2O	3·8	3·3

Saures *o*-Phenylenbiguanidchromat

$C_8H_9N_5 . H_2CrO_4$.

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit neutralem chromsauren Kali versetzt, schied eine aus goldgelben, glänzenden Blättchen bestehende Fällung aus. Abgesaugt, kalt gewaschen und abgepresst, ergaben:

Analyse. 0·4544*g* Chromat im Porzellantiegel geglüht 0·1200*g* Cr_2O_3.

Für die Formel $C_8H_9N_5 . H_2CrO_4$:

	Berechnet	Gefunden
Cr	17·9%	18·1%

Digitized by Google

Eigenschaften. Unter dem Mikroskop gesehen, zeigen die Chromatblättchen keine charakteristischen Formen. Sie lösen sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter, die Lösung trübt sich aber nach einiger Zeit und scheidet keine Krystalle mehr ab.

Saures *o*-Phenylenbiguanidferrocyanat

$(C_8H_9N_5)_2 . H_4FeCy_6 + 3H_2O$.

Selbst stark verdünnte Lösungen der Salze des *o*-Phenylenbiguanides ergaben, mit Ferrocyankalium versetzt, sehr charakteristische, krystallinische Niederschläge. Bei langsamer Abscheidung wurden kurze, dicke Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, bei grösserer Concentration sehr häufig kleine, gekreuzte Halbmonde und endlich bei rascher Abscheidung ungemein zierliche Farrenkrautformen erhalten.

Analyse. 0·5205 *g* lufttrockene Substanz im Platintiegel geglüht, ergab 0·0660 *g* Fe_2O_3.

Für die Formel $(C_8H_9N_5)_2 . H_4FeCy_6 + 3H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
Fe	9·0%	8·9%.

Eigenschaften. Das saure Ferrocyanat bildet schwach gelbliche, glasglänzende Krystalle, die im kalten Wasser sehr schwer löslich sind (1 : 1000); auch Säuren lösen es schwer. Beim Erhitzen wird es grün bevor noch alles Krystallwasser abgegeben ist.[1]

Metallverbindungen.

Da die Reindarstellung des *o*-Phenylenbiguanides mit Hilfe des Nitrates eine immerhin umständliche Arbeit ist, wurde,

[1] Bei dieser Gelegenheit wurde auch die anscheinend neue Beobachtung gemacht, dass die drei Phenylendiamine durch Ferrocyankalium als krystallisirte Verbindungen auch aus verdünnten Lösungen ausfallen. Und zwar die Orthoverbindung in Form rother, aus Tafeln zusammengesetzter Aggregate, die Metaverbindung in silbergrauen Blättchen und die Paraverbindung in Form brauner Nadeln. Diese Reactionen wurden mit den als »rein« bezogenen Handelsproducten angestellt.

Digitized by Google

wie eingangs erwähnt, auch versucht, mit Hilfe der Kupferverbindung in Besitz der Base zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurden moleculare Mengen von *o*-Phenylendiaminchlorhydrat und Dicyandiamid in wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd stehen gelassen. Es trat auch schon nach kurzer Zeit eine Reaction ein. Das Kupferhydroxyd löste sich mit braunrother Farbe auf und über Nacht schied sich eine reichliche Menge rother Nadeln ab. Diese waren aber nicht die gewünschte Kupferverbindung. Sie liessen sich aus Salzsäure umkrystallisiren, was schon auffallend war, da die Biguanidmetallsalze durch Säuren ungemein leicht in Biguanidsalz und Metallsalz gespalten werden. Gereinigt erwies sich die Verbindung chlorhältig, aber kupferfrei.

Beim Erhitzen gab sie ein alizarinrothes Sublimat; ihre rothe Lösung in Wasser wurde, mit Lauge versetzt, gelb und schied eine Menge feiner, gelber Nadeln ab. Diese lösten sich in Alkohol mit gelbgrüner Fluorescenz, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen in roth überging. Kurz, der Körper zeigte alle Reactionen des von Griess[1] entdeckten, von O. Fischer und Hepp[2] näher beschriebenen Diamidophenazins, beziehungsweise seines Chlorhydrates. Um die Reactionen parallel nebeneinander ausführen zu können, wurden diese beiden Körper hergestellt. Der einfache Vergleich unter dem Mikroskope hätte übrigens allein schon genügt, die Zweifel an der Identität der beiden Substanzen mit den obigen auszuschliessen.

Das Kupferhydroxyd hatte also nur oxydirend auf das *o*-Phenylendiamin gewirkt. Im beschränkten Maasse geht übrigens dieser Oxydationsvorgang selbst beim einfachen Stehenlassen des *o*-Phenylendiaminchlorhydrates in wässeriger Lösung schon vor sich.

Nach längeren vergeblichen Versuchen, zu reinen Metallverbindungen des *o*-Phenylenbiguanides zu gelangen, erwies sich das nachfolgende Verfahren, wenigstens für die Kobalt- und Nickelverbindungen, noch am zweckmässigsten.

---

[1] J. pr. [3] 142.

[2] B. B. XXII, 356 und B. B. XXIII, 841.

Digitized by Google

Die Lösung eines beliebigen Salzes des *o*-Phenylenbiguanides wurde mit einer Metallsalzlösung versetzt und in viel verdünnte heisse Lauge eingegossen. Die Metallverbindung schied sich dann sofort oder beim Erkalten aus.

Kupfersalze gaben hiebei eine schmutzig braungrüne, flockige Fällung, aus der sich nach längerer Zeit fast schwarze Krystallkörner abschieden. Diese Verbindung wurde nicht rein dargestellt.

o-Phenylenbiguanidkobalt

$(C_8H_8N_5)_3.Co+3^1/_2H_2O.$

Nach obigem Verfahren hergestellt, schied sich die Kobaltverbindung in granatrothen, glänzenden Täfelchen allmälig aus. Nach dem Waschen mit Wasser erschien die Verbindung unter dem Mikroskope einheitlich.

Analysen.

0·4136 *g* erst im Exsiccator, dann bei 105° getrocknet, verloren 0·0409 *g* H_2O.

0·3630 *g* lufttrockene Verbindung im Schiffchen verbrannt, ergaben 0·5848 *g* CO_2 und 0·1599 *g* H_2O; und nach dem Reduciren des Schiffcheninhaltes im Wasserstoffstrome 0·0338 *g* Co.

	Berechnet für		Gefunden
	$(C_8H_8N_5)_3Co+4H_2O$	$(C_8H_8N_5)_3Co+3^1/_2H_2O$	
C	44·06	44·4	43·9
H	4·9	4·8	4·6
Co	9·0	9·1	9·3
H^2O	11·0	9·8	9·9

Demnach erscheint die Formel mit $3^1/_2$ H_2O als die wahrscheinlichere. Die Abweichung der Zahl für den Kohlenstoff und das kleine Zuviel beim Kobalt würde sich mit der Annahme erklären lassen, dass der Verbindung auch ein wenig von der dem Kobaltoxydul entsprechenden Verbindung $(C_8H_8N_5)_2.Co$ beigemengt gewesen wäre.

Eigenschaften: Das *o*-Phenylenbiguanidkobalt bildet ein körnig-krystallinisches, rauhes Pulver, von rother Farbe, das in heissem Wasser schwer, in Säuren leicht löslich ist. Die

Digitized by Google

wässrige Lösung ist roth gefärbt und reagirt kaum alkalisch, doch treibt die Verbindung Ammoniak aus.

o-Phenylenbiguanidnickel
$(C_8H_8N_5)_2Ni$.

In gleicher Weise wie die Kobaltverbindung hergestellt, fiel die Nickelbase sofort aus der heissen Flüssigkeit aus. Mit heissem Wasser gewaschen, abgepresst und im Porzellantiegel geglüht, ergaben:

Analyse: 0·3801 *g* Substanz.....0·0712 *g* NiO.

Für die Formel $(C_8H_8N_5)_2Ni$:

	Berechnet	Gefunden
Ni	14·4	14·6

Eigenschaften: Das *o*-Phenylenbiguanidnickel bildet hell chocoladebraune Nadeln, die unter dem Mikroskope gesehen, häufig zu Büscheln vereinigt erscheinen. Die abgepresste Krystallmasse fühlt sich weich, milde an, wird von Wasser schwierig benetzt und löst sich auch in kochendem Wasser nur in Spuren. In Säuren ist es löslich. Es reagirt alkalisch und treibt Ammoniak aus.

Über die Einwirkung von Dicyandiamid auf die beiden anderen Phenylendiamine hoffe ich in nicht zu langer Zeit berichten zu können.

Digitized by Google

Über Chinolin-Oxychinoline

von

Dr. **Paul Cohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

Nach den schönen Untersuchungen von Paul Friedländer[1] zeigt das Py-α-Chlorchinolin ein von den anderen isomeren Chlorchinolinen verschieden auffallendes Verhalten. So reagirt dasselbe auf Natriumalkoholate, primäre und secundäre, aber nicht auf tertiäre Basen, dagegen wohl auf Phenolbasen. Gegen Ammoniak erweist es sich indifferent, ebenso, wie ich gefunden habe, gegen die Natriumverbindung des Acetessigesters. Durch Einwirkung von diesem Chlorderivat auf Phenolnatrium haben Friedländer und Ostermaier das Py-1-Phenoxychinolin $C_9H_6N(OC_6H_5)$ erhalten. Es war nun sehr wahrscheinlich, dass dieses Chlorid sich gegenüber verschiedenen Oxychinolinen sowie anderen mehrwerthigen Phenolen, wie Resorcin, Pyrogallussäure, ebenfalls reactionsfähig erweisen würde und steht dies im Einklang mit experimentellen Thatsachen.

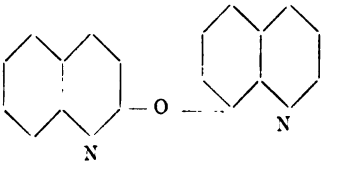
Weitere Versuche haben nun ergeben, dass es nicht immer nöthig ist, die Kalium- oder Natriumverbindung des Phenols als Ausgangsmaterial zu benützen, sondern dass es genügt, das Chlorchinolin mit der entsprechenden Menge des Phenols zu erhitzen, wo dann die Salzsäure entweder entweicht oder sich mit der neu entstandenen Verbindung vereinigt. Dieses Verfahren schliesst die Gegenwart von Natrium und Alkohol aus, wodurch secundäre Reactionen dieser Körper nicht eintreten

[1] Berl. Ber., 1882, S. 333, 559, 894.

Digitized by Google

können. Die hier zu beschreibenden Versuche beziehen sich auf *o*- und *p*-Oxychinolin, nach welchen ich sehr gut charakterisirte Verbindungen in entsprechend quantitativer Ausbeute erhalten habe, während die Versuche mit anderen Phenolen, auch mit Morphin, noch nicht abgeschlossen erscheinen. Diese so erhaltenen Verbindungen enthalten keine Hydroxylgruppe mehr, haben also den Charakter des Phenols verloren, aber auch der basische Charakter erscheint hier stark abgeschwächt.

I. Py-α-Chlorchinolin und Bz-1-Oxychinolin



Werden ein Molekül Chlorchinolin[1] mit einem Überschusse von *o*-Oxychinolin im Paraffinbade auf 150° erhitzt, so findet eine unter Entweichen von Salzsäure deutlich wahrnehmbare Reaction statt, die bei 165° stürmisch wird. Dieselbe ist, wenn keine Salzsäureentwicklung mehr stattfindet, als beendet anzusehen. Das Reactionsproduct wird in noch flüssigem Zustande ausgegossen und stellt eine schwach braune, glasartige Masse dar. Dieselbe wird zunächst in verdünnte überschüssige Lauge eingetragen, um das überschüssige Oxychinolin zu entfernen.

Das anfangs weiche Reactionsproduct wird beim Rühren nach kurzer Zeit fest krystallinisch. Man filtrirt, extrahirt den festen Rückstand mit Alkohol oder Äther, wobei das Product als gelb gefärbter krystallinischer Niederschlag zurückbleibt. Die Base ist in Alkohol, Äther schwer löslich und fällt nach längerem Stehen in kleinen, gelben, durchsichtigen Nadeln, die bei 175° (uncorr.) schmelzen. Dieselben sind in Chloroform leicht löslich und können aus diesem Mittel durch Alkohol in vierseitigen, zugespitzten Prismen erhalten werden, die sich in mässig concentrirter Salzsäure lösen. Beim Concentriren der Lösung erhält man das Chlorhydrat in gelblichen Prismen.

[1] Dargestellt aus Carbostyril und Phosphorpentachlorid. Das erstere wurde nach Berl. Ber. 21, S. 619 durch Erhitzen von Chinolin mit einer Chlorkalklösung gewonnen.

Digitized by Google

welche, durch Wasser sofort zersetzt, eine voluminöse, Gelatine ähnliche Masse ausscheiden, die sich als vollkommen chlorfrei erwies. Durch Fällen mit Ammon oder Alkalien erhält man ein ähnliches Product.

0·1630 *g* Substanz gaben 0·4738 *g* Kohlensäure und 0·0717 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O$	Gefunden
C.....	79·41	79·27
H.....	4·41	4·82

Chlorhydrat

$C_{18}H_{12}N_2O.HCl.$

Es wurde nach eben beschriebener Art gewonnen und enthält nur ein Molekül Salzsäure. Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·3001 *g* Substanz verbrauchten nach Volhard 10 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2OHCl$	Gefunden
Cl.....	11·83	11·82

Chloroplatinat

$C_{18}H_{12}N_2O.PtCl_6H_2.$

Feine gelbe Nädelchen, welche nach Zusatz von Platinchlorid zu einer stark sauren Lösung der Base ausfallen. Das Salz ist in Wasser fast unlöslich und wird durch dasselbe nicht zersetzt. Lufttrocken ist es krystallwasserfrei. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

0·2620 *g* Substanz gaben geglüht 0·0741 *g* Platin.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O.PtCl_6H_2$	Gefunden
Pt.....	28·52	28·28

Palladiumsalz

$C_{18}H_{12}N_2OPdCl_4H_2+H_2O$.

Dasselbe bildet, in analoger Weise gefällt, braungelbe, in Wasser unlösliche, in Salzsäure leichter lösliche Nädelchen, die lufttrocken ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0·3608 *g* Substanz gaben 0·713 *g* Palladium und 0·0120 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O\,PdCl_4H_2+H_2O$	Gefunden
Pd.....	19·62	19·76
H_2O	3·33	3·32

Sulfat.

Dasselbe bildet bei langsamem Erkalten einer genügende Mengen Schwefelsäure enthaltenden Lösung warzenförmige oder kugelige Krystallaggregate, die gegen Wasser dasselbe Verhalten wie das salzsaure Salz zeigen und in starker Schwefelsäure unlöslich sind.

II. Py-α-Chlorchinolin und Bz-3-Oxychinolin

$C_{18}H_{12}N_2O$.

Man verfährt ähnlich wie bei der oben angegebenen Darstellung des *o*-Derivates. Die Reaction ist träger und tritt im Allgemeinen erst bei 175° ein. Das erhaltene Reactionsproduct gleicht sehr dem oben erwähnten. Die Entfernung des überschüssigen *p*-Oxychinolins gelingt leicht durch Lauge. Das gut gewaschene Product wird, nachdem es auf Thonplatten abgepresst und getrocknet worden, aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so schwach gelblich gefärbte, prächtig seidenglänzende Nadeln, die bei 120° scharf schmelzen und sich in Alkohol, Äther und Chloroform leicht lösen. Die im

Digitized by Google

Wasser meist leicht löslichen Salze zeigen gegen dasselbe grössere Beständigkeit. Das Chlorhydrat bildet kurze, dicke Prismen, während das Nitrat sich in feinen, weissen, langen Nadeln ausscheidet.

Die lufttrockene Base erwies sich als krystallwasserfrei.

0·1725 *g* Substanz gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·5015 *g* Kohlensäure und 0·0750 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O$	Gefunden
C.....	79·41	79·30
H.....	4·41	4·75

Platinverbindung

$C_{18}H_{12}N_2O.PtCl_6H_2$.

Dieselbe bildet gelb gefärbte kleine Nadeln, die beim Erhitzen der Lösung dichter werden und zu Boden fallen. Gegen Wasser sind dieselben sehr beständig.

Das lufttrockene Salz ist frei von Krystallwasser.

0·4245 *g* Substanz gaben 0·1210 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2O.PtCl_6H_2$	Gefunden
Pt.....	28·52	28·50

Das Verhalten der hier beschriebenen Oxychinolinderivate gegenüber anderen Reagentien, wie Brom, Salpetersäure etc. gleicht im Allgemeinen jenem der Chinolinkörper. Die Beschreibung der wichtigsten dieser Verbindungen, namentlich der Hydroproducte, soll Gegenstand einer nächsten Mittheilung bilden.

Digitized by Google

XXI. SITZUNG VOM 22. OCTOBER 1896.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus die Herren Professoren Dr. J. v. Hepperger in Graz für seine Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede und Dr. J. H. van 't Hoff in Berlin für seine Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Herr Dr. Emil Holub übersendet eine Abhandlung des Herrn Fr. Klapálek, k. k. Gymnasiallehrer in Wittingau: »Über die Geschlechtstheile der Plecopteren, mit besonderer Rücksicht auf die Morphologie der Genitalanhänge«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Elementare Bestimmung der Punkttransformationen des Raumes, welche alle Flächeninhalte invariant lassen«, von Herrn Karl Carda, Assistent an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.
2. »Über die Theilung der Geraden und der Winkel«, von Herrn Anton Nadachowski, Ingenieur der k. k. Staatsbahnen in Ebensee.

Das w. M. Herr Prof. C. Grobben überreicht eine Arbeit des Herrn Dr. Th. Pintner in Wien, betitelt: »Studien an Tetrarhynchen nebst Beobachtungen an anderen Bandwürmern. II. Mittheilung: Über eine Tetrarhynchenlarve aus dem Magen von *Heptanchus* nebst Bemerkungen über das Excretionssystem verschiedener Cestoden«.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. A. Franke: »Über die Einwirkung von alkoholischem Natron auf Isobutyraldehyd«.

Herr Prof. Lieben überreicht ferner eine Abhandlung des Herrn Dr. Ad. Jolles: »Über eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bluteisens zu klinischen Zwecken«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht folgende fünf Abhandlungen:

1. »Magnetisirung nach zwei Dimensionen und magnetische Hysteresis im Drehfelde«, von Prof. August Grau und Dr. Richard Hiecke.
2. »Über die Grenzen des stereoskopischen Sehens«, von Dr. Friedrich Wächter.
3. »Über die Bestimmung der Temperatur einer veränderlichen Wärmequelle in einer bestimmten gegebenen Zeit«, von Herrn Oberst Alois Indra.
4. »Zur Theorie der Zustandsgleichung der Gase«, von Dr. Gustav Jäger.
5. »Ein mechanisches Polycykel als Analogon der Inductionswirkungen beliebig vieler Kreisströme«, von Herrn Fritz Hasenoehrl.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von alkoholischem Natron auf Isobutyraldehyd

von

Dr. **Adolf Franke.**

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Hofrathes Adolf Lieben.

In den Bulletins de la société chimique, 13, p. 1048 hat Urbain eine Arbeit über die Einwirkung von alkoholischem Natron auf Isobutyraldehyd veröffentlicht. Die Ergebnisse derselben sind im Wesentlichen folgende:

I. Isobutyraldehyd liefert, mit 5% alkoholischem Natron ohne Kühlung behandelt, drei Producte, eine unter gewöhnlichem Drucke bei 140° C. siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit, das 2, 2, 4-Trimetylpenten-3, al-1, ein bei 125—130° C. (14 *mm*) siedendes dickes Öl, das 2, 5-Dimethylhexan-3, 4-olon und einen krystallisirten Körper, der bei 180° C. (14 *mm*) destillirt und nicht näher untersucht wurde.

II. Isobutyraldehyd liefert in sonst gleicher Weise, jedoch unter Kühlung behandelt, ein bei 95° C. (14 *mm*) destillirendes Product von der Zusammensetzung $C_8H_{16}O_2$ und der Constitution eines 2, 2, 4-Trimethylpentan-1-al-3-ol.

Wie aus der Originalabhandlung ersichtlich ist, legte Urbain seinen Betrachtungen die seither[1] umgestossene Glycolformel Fossek's[2] zu Grunde, weshalb seine Schlüsse von vorneherein irrig sein mussten. Dies sowohl, wie der Umstand, dass er bei der Einwirkung von alkoholischem Natron auf Isobutyraldehyd in der Wärme, im Gegensatz zu den

[1] Monatshefte für Chemie, 1896, S. 45.

[2] Monatshefte für Chemie, 1883, S. 663.

Digitized by Google

bisherigen Erfahrungen mit alkoholischem Kali (wobei man fast quantitativ Glycol und Isobuttersäure erhält), kein Glycol erhielt, veranlassten mich, die Versuche Urbain's zu wiederholen.

Zu 20 *g* reinen Isobutyraldehydes liess ich 20 *g* 5% alkoholischen Natrons tropfenweise zufliessen. Schon die ersten Tropfen bewirkten bedeutende Temperaturerhöhung, so dass ich, um das Kochen des Aldehydes zu verhindern, mit Wasser kühlen musste. Das weiter einfliessende alkoholische Natron bewirkte keine Temperaturerhöhung mehr. Nachdem der Geruch nach Aldehyd fast vollständig verschwunden und das schwach gelb gefärbte, dickflüssige Reactionsgemisch 12 Stunden stehen gelassen worden war, wurde der Alkohol am Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 14 *mm* Druck ging von 120—122° C. ein dickes farbloses Öl über, das in der Vorlage zu einem Krystallbrei erstarrte. Nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier zeigten die Krystalle den Schmelzpunkt 51° C. und die das Glycol [1] charakterisirende Form von monoklinen Tafeln.

Von den drei Producten, die Urbain erhalten zu haben behauptet, erhielt ich keines, obwohl ich mich bei wiederholten Versuchen strenge an seine Vorschrift hielt.

Was den Punkt II der Urbain'schen Abhandlung betrifft, kam ich zu dem nämlichen Resultate wie er und bin in der Lage, die von Urbain vermuthete, aber aus unrichtigen Prämissen abgeleitete Formel mit Sicherheit festzustellen.

Zu 20 *g* reinen Isobutyraldehydes liess ich, wieder der Vorschrift Urbain's folgend, 20 *g* 5% alkoholischen Natrons bei —20° C. tropfenweise einfliessen. Die ersten Tropfen bewirkten starke Erwärmung (bis zu +5° C.), und nur durch sehr langsames Zutropfen und sorgfältige Kühlung wurden höhere Temperaturen vermieden. Um weitere Einwirkung des Alkalis zu verhindern, wurde noch in der Kälte Kohlensäure eingeleitet, dann mit Wasser gewaschen und das dicke farblose Öl abgehoben. Der Versuch, das Product zu destilliren,

[1] Monatshefte für Chemie, 1896, S. 37.

Digitized by Google

scheiterte daran, dass es selbst im Vacuum nur unter vollständiger Zersetzung, d. i. Umwandlung in Aldehyd, übergeht.

Diese auffallende Eigenschaft sowohl, wie sein Geruch, Geschmack und seine Consistenz liessen die Identität mit jenem Polymeren des Isobutyraldehydes, d. i. das entsprechende Aldol vermuthen, welches Brauchbar durch Einwirkung von wässerigem Kali oder concentrirter Pottaschelösung in der Kälte erhalten hat. Diese Vermuthung wurde durch das chemische Verhalten des Körpers bestätigt.

Oxydation.

Sowohl in neutraler, wie in schwefelsaurer Lösung wurde das Product mit Kaliumpermanganat zusammengebracht und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nachdem Entfärbung eingetreten war, wurde dem Reactionsgemisch durch Äther eine fixe Säure entzogen, welche den Schmelzpunkt 92° C. zeigte, also identisch ist mit jener Säure, die ich durch Oxydation des Glycols erhalten und als 2,2,4-Trimethylpentan-3-olsäure [1] erkannt habe. Auch auf dem Wege über das Oxim und Nitril ist es mir gelungen, zur selben Oxysäure zu kommen.

Oximversuch.

Mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in weingeistiger Lösung zusammengebracht, lieferte der Körper ein zähflüssiges farbloses Product, welches bei 140° (16 *mm*) destillirte.

Stickstoffbestimmung.

0·2143 *g* Substanz gaben 16·6 cm^3 Stickstoff, bei 22° C. und 742 *mm* Barometerstand.

Auf 100 Theile:

		Berechnet auf das Oxim $C_8H_{17}O_2N$
N	9·05	8·81

[1] Monatshefte für Chemie, 1896, S. 44.

Digitized by Google

Dieses Oxim des Aldols wurde durch neunstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 120° C. in das entsprechende Monoacetylderivat des Nitrils übergeführt, eine farblose, bei 112° C. (circa 16 *mm*) destillirende, schwach nach Blausäure riechende Flüssigkeit.

Analyse.

0·2365 *g* Substanz gaben 0·5714 *g* CO_2 und 0·2010 *g* H_2O.

Auf 100 Theile:

		Berechnet auf $C_{10}H_{17}O_2N$
C	65·89	65·57
H	9·44	9·29

Durch Verseifung dieses Nitriles mit wässerigem Kali erhielt ich, wie schon oben erwähnt, die Oxysäure.

Durch diese Versuche ist die Constitution des Einwirkungsproductes von alkoholischem Natron in der Kälte festgestellt.

$C(CH_3)_2—CHOH.CH(CH_3)_2$ $C(CH_3)_2—CHOH.CH(CH_3)_2$
| |
CHO COOH
Aldol Oxysäure.

Es wäre noch auf die Reduction zu verweisen, welche Brauchbar[1] mit Natriumamalgam in neutraler Lösung ausgeführt hat, und die das Glycol lieferte. Bei Behandlung des Aldols mit alkoholischem Natron oder Kali in der Wärme erhielt ich ebenfalls das Glycol neben Isobuttersäure, beides in nahezu der berechneten Menge.

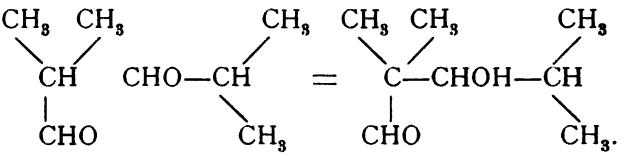
Wenn daher Urbain am Schlusse seiner Arbeit in Bezug auf den Hergang der Reaction bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd (wobei man das Glycol $C_8H_{18}O_2$, Isobuttersäure und ganz geringe Mengen der Oxysäure erhält) die Ansicht ausspricht, dass zunächst das Aldol zugleich mit einem isomeren Ketol entstehe; dass ferner bei der weiteren Einwirkung letzteres zum Glycol (dem er Fossek's irrige Formel des »Diisopropylglycols« beilegt) reducirt und

[1] Monatshefte für Chemie, October 1896.

Digitized by Google

auf Kosten dieser Reduction ersteres zur Oxysäure, respective zu Isobuttersäure oxydirt werde; so sind wir jetzt in der Lage, diese Erklärung in folgender Weise richtig zu stellen:

Das Alkali, sei es wässerige Kalilauge oder gesättigte Pottaschelösung, oder endlich alkoholisches Natron oder Kali, wirkt zunächst condensirend auf den Isobutyraldehyd ein, und zwar im Sinne der Lieben-Zeisel'schen Regel:



Dieses so entstandene Aldol bildet bei der weiteren Einwirkung von Alkali durch gleichzeitige Reduction und Oxydation das 2, 2, 4-Trimethylpentan-1, 3-diol (Fossek's Diisopropylglycol) und Isobuttersäure.

Digitized by Google

Über eine quantitative Methode zur Bestimmung des Bluteisens zu klinischen Zwecken

von

Dr. **Adolf Jolles,**

Docent am k. k. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

Unter den Bestandtheilen des Blutes, deren genaue quantitative Bestimmung für klinisch-diagnostische Zwecke eine hohe Bedeutung erlangt hat, nimmt das eisenhaltige Hämoglobin eine erste Stelle ein.

Demzufolge ist auch die Zahl der Methoden und Apparate, welche zur Bestimmung des Hämoglobingehaltes des Blutes bekanntgegeben wurden, eine grosse, und einige dieser Methoden und Apparate, wie das Fleischl'sche Hämometer (Wiener medic. Jahrbücher, 425, 1885 und 167, 1886), das Hämoglobinometer von Gowers (Report of the meeting chim. soc. for Decembre 13th, 1878), das Hämatoskop von Hénocque (Hénocque, Note sur l'hématoscope, G. Masson, Paris, 1886, und Weiss, Prager medic. Wochenschrift, 13, 117, 1888) haben namentlich wegen der Raschheit, mit der sie die Untersuchung ermöglichen und der geringen Blutmengen, die zu ihrer Ausführung erforderlich sind, bereits Eingang in die klinische Praxis gefunden.

Nichtsdestoweniger lassen diese Methoden hinsichtlich ihrer Genauigkeit Vieles zu wünschen übrig, und wir besitzen thatsächlich gegenwärtig noch keine klinisch brauchbare Methode, welche gestattet, den Hämoglobingehalt des Blutes mit analytischer Genauigkeit festzustellen.

Es ist diese Thatsache umso bemerkenswerther, als ja bekanntlich der Blutfarbstoff eisenhaltig und somit ein ana-

Digitized by Google

lytischer Weg gegeben ist, den Hämoglobingehalt aus dem Eisengehalte quantitativ zu bestimmen.

Die Ursache, warum die quantitative Eisenbestimmung des Blutes bis jetzt nicht zur exacten Feststellung des Hämoglobingehaltes benützt wurde, ist wohl in dem Mangel einer geeigneten Methode zu suchen, die mit einem geringen Quantum Blutes die Bestimmung des Eisens ermöglicht.

Man ist nur auf jene einzelnen Fälle angewiesen, bei denen durch Venaesection genügend Blut zur Verfügung steht und muss in Folge dieses Umstandes in allen Fällen, wo Prostration oder Anämie eine Venaesection contraindiciren, auf die Bestimmung des Eisengehaltes verzichten, obwohl gerade bei diesen Fällen die genaue Bestimmung des Hämoglobingehaltes von hohem Interesse ist.

Dieser Umstand veranlasste mich, einschlägige Versuche zur Ausarbeitung einer Methode anzustellen, um auch aus minimalen Blutmengen den Eisen-, respective Hämoglobingehalt quantitativ zu bestimmen. Bevor ich jedoch auf diese klinische Methode der Bestimmung des Eisengehaltes in den kleinsten Blutmengen des Näheren eingehe, möchte ich vorerst im Allgemeinen die quantitative Bestimmung des Eisens im Blute besprechen, zumal dieses Gebiet der Forschung in der Literatur nur eine geringe Bearbeitung gefunden hat.

Die Bestimmung des Eisens im Blute bietet aus dem Grunde besondere Schwierigkeiten, weil bei der Veraschung unbedingt ein scharfes Glühen behufs vollständiger Zerstörung der organischen Substanzen nothwendig ist, wobei das im Blute enthaltene Eisen in sehr schwer lösliches Eisenoxyd übergeht.

Dieses Eisenoxyd ist in concentrirter Salzsäure schwer, in Schwefelsäure und Salpetersäure nur unvollständig löslich, aus welchem Grunde alle jene in der Literatur verzeichneten Daten bezüglich des Eisengehaltes des Blutes, bei welchen der Gang der Methode nicht eingehend angegeben ist, einiges Misstrauen herausfordern.

Ich war daher im Verein mit meinem Assistenten Herrn Kosmatsch bemüht, die Bestimmung des Eisens im Blute für theoretisch-wissenschaftliche Zwecke, wo genügende

Digitized by Google

Quantitäten zur Verfügung stehen, zu einer analytisch exacten, dabei in möglichst kurzer Zeit durchführbaren Methode zu gestalten.

Bei der quantitativen Eisenbestimmung im Blute spielt zunächst die sorgfältige Veraschung des Blutes eine wichtige Rolle.

Nach der üblichen Art der directen Veraschung gelangt man erst nach relativ langer Zeit zu einem vollkommen befriedigenden Resultate; dabei bläht sich bekanntlich das Blut sehr leicht auf, kann über die Tiegelwände hinaustreten, was dann mit Verlusten verbunden ist.

Wir waren daher bemüht, die Veraschung derart durchzuführen, dass sie

1. bei relativ kurzer Zeit eine vollständige wird, und
2. keine etwaigen Verluste durch die starke Aufblähung des Blutes eintreten.

Eine solche Art der Veraschung haben wir durch die Verwendung einer concentrirten Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·53 erzielt, die bekanntlich durch nachstehendes Verfahren gewonnen wird:

Zwei Theile reiner concentrirter Salpetersäure werden mit einem Theil reiner concentrirter Schwefelsäure in einer tubulirten Retorte versetzt und auf dem Sandbade überdestillirt.

Es resultirt dann eine Säure von dem oben genannten specifischen Gewichte, die durch sehr heftige Oxydationswirkung ausgezeichnet ist. Selbstverständlich muss diese Säure absolut eisenfrei sein. Behufs Veraschung wird zunächst die abgewogene Blutmenge im Trockenschranke getrocknet, hierauf auf eine Asbestplatte gestellt und mit schwacher Bunsenflamme erhitzt. Sobald eine Aufblähung eintritt, lässt man den Tiegel erkalten und setzt dann tropfenweise die Salpetersäure hinzu. Es tritt sofort unter Flammenerscheinung eine heftige Reaction ein, wobei man die Vorsicht zu beachten hat, den Tiegel bedeckt zu halten, um etwaige Verluste durch Verspritzungen zu verhindern. Letzteres tritt überhaupt nicht ein, wenn der Zusatz der Salpetersäure sehr vorsichtig erfolgt und die Flamme entsprechend regulirt wird. Sobald die Salpetersäure abgeraucht ist, wird der Tiegel auf ein Thondreieck gesetzt und mit der

Digitized by Google

Bunsenflamme, welche allmälig bis zur vollen Stärke gesteigert wird, erhitzt. Nach etwa $^1/_2$stündigem Erhitzen bei voller Bunsenflamme lässt man den Tiegel wieder erkalten, setzt neuerdings mehrere Tropfen der Salpetersäure hinzu, bringt den Tiegel wieder auf eine Asbestplatte, raucht auf derselben die Salpetersäure bei schwacher Bunsenflamme ab und erhitzt schliesslich den Tiegel mit directer Flamme, wie dies oben angegeben wurde. Diese Operation wiederholt man mehreremale, bis der Tiegelinhalt vollkommen verascht ist. Bei Verwendung sehr geringer Blutmengen von 0·1—0·5 cm^3 Blut ist natürlich die ganze Operation in viel kürzerer Zeit, etwa in 10—20 Minuten vollendet. Nach dem Veraschen wird das Eisen zunächst in Lösung gebracht.

Wir haben uns durch zahlreiche Versuche überzeugt, dass die vollkommene Veraschung des Blutes auch bei Zuhilfenahme von Salpetersäure nur bei hoher Temperatur erfolgt. Hiebei wird aber das im Blute enthaltene Eisen in ein in concentrirten Säuren sehr schwer lösliches Eisenoxyd übergeführt. Allerdings kann man durch längeres und wiederholtes Einwirken von concentrirter Salzsäure die Lösung des Eisenoxyds bewerkstelligen, eine derartige langwierige Operation dürfte aber für unsere Zwecke kaum brauchbar erscheinen. Wir versuchten nun durch Zusatz von viel Salpetersäure die organischen Substanzen zu zerstören und gleichzeitig durch schwaches Glühen die Bildung von Eisenoxyd zu vermeiden, damit nach Befeuchtung mit concentrirter Schwefelsäure und nach erfolgter Verjagung derselben unmittelbar schwefelsaures Eisenoxyd resultiren sollte. Unsere Versuche lehrten jedoch, dass, wie schon erwähnt, die Salpetersäure zwar die Veraschung wesentlich beschleunigt, sie jedoch nur in Verbindung mit starkem Glühen zu einer vollständigen macht. Wir beobachteten nämlich, dass zwar bei Einwirkung der Salpetersäure auf den Abdampfrückstand des Blutes bei circa 100° C. eine blassgefärbte Flüssigkeit resultirt; versetzt man jedoch dieselbe mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine schwarze Flüssigkeit, deren Veraschung wiederum eine hohe Temperatur erfordert. Wird die vorerwähnte blassgefärbte Flüssigkeit ohne Zusatz von Schwefelsäure schwach erhitzt, dann bläht sich

Digitized by Google

dieselbe, wenn auch in geringem Grade, auf und lässt noch unzerstörte organische Substanzen erkennen. Als ein einfaches und sicheres Mittel, das geglühte Eisenoxyd des Blutes vollkommen zu lösen, hat sich das vollkommen wasserfreie saure schwefelsaure Kalium erwiesen.

Wasserhaltiges saures schwefelsaures Kalium ist nicht zu verwenden, da sonst in Folge geringerer Aufschliessbarkeit zu niedrige Resultate erhalten werden. Man geht hiebei in der Weise vor, dass man zu der erhaltenen Blutasche etwas saures schwefelsaures Kali gibt — und zwar genügen für je 1 cm^3 Blut circa 1 g saures schwefelsaures Kalium —, den Tiegelinhalt erwärmt und die schmelzende Masse durch Hin- und Herbewegen des Tiegels mit den ringsum haftenden Eisenoxydtheilchen in innige Berührung bringt. Besondere Aufmerksamkeit hat man auf die gute Glasur des zur Verwendung gelangenden Tiegels — am geeignetsten sind Tiegel von Berliner Porzellan — zu lenken, weil sonst das bei dem scharfen Glühen der Blutasche entstehende Eisenoxyd sich in den Tiegelboden wahrscheinlich unter Bildung von Eisensilicat einfrisst und dann sehr schwer in Lösung zu bringen ist.

Hierauf wird der Tiegel erkalten gelassen, dann sammt Inhalt in ein Becherglas gegeben, mit heissem destillirten Wasser die Masse herausgelaugt, der Tiegel herausgenommen und vorsichtig abgespült. Der Inhalt des Becherglases wird nun in einen Kolben gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, etwas Zink hinzugesetzt, der Kolben mit einem Bunsen-Ventil verschlossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem vollständigen Auflösen des Zinks wird, je nach der zur Veraschung gelangten Blutmenge, mit $^1/_{50}$—$^1/_{100}$ normal Kaliumpermanganat titrirt und der Eisengehalt in bekannter Weise festgesetzt. Vorerst muss jedoch der Eisengehalt des Zinks genau festgestellt sein, nachdem selbst das sogenannte chemisch reinste Zink geringe Spuren von Eisen enthält, die für technische Analysen nicht in Betracht kommen, bei der Eisenbestimmung des Blutes jedoch, wo es sich um relativ minimale Eisenmengen handelt, spielen auch die Eisenspuren des Zinks eine Rolle. Von dem von uns verwendeten Zink wurden mehrere Bestimmungen auf den Eisengehalt durch-

Digitized by Google

geführt und resultirte — auf 1 *g* Zink berechnet — nachstehender Eisengehalt:

1. 0·00025,
2. 0·00024,
3. 0·00024,
4. 0·00023,
5. 0·00025.

Man kann somit den Eisengehalt des Zinks als constant ansehen, und es ist nur bei der Reduction des Zinks erforderlich, mit einer genau gewogenen Zinkmenge zu arbeiten, deren Oxydationswerth bekannt ist. Wir haben zur Reduction des Eisens von je 1—2 cm^3 Blut circa 1 *g* Zink verwendet und die entsprechenden Daten in Abzug gebracht.

Zur quantitativen Eisenbestimmung nach obiger Methode haben wir Schweineblut unmittelbar nach dem Schlachten in vorher gewogenen Tiegeln entnommen, dieselben neuerdings in den Exsiccator gebracht, im Laboratorium wiederum gewogen und hierauf verascht.

Von den zahlreichen durchgeführten Eisenbestimmungen seien nachstehende angeführt:

Schweineblut.

Laufende Nummer	Gewicht des Blutes in Gramm	Anzahl der Cubikcentimeter	Gefundene Eisenmenge	In 1000 *g* Blut
1	1·057	1	0·00072	0·671
2	2·124	2	0·00146	0·687
3	3·158	3	0·00212	0·671
4	4·219	4	0·00284	0·673
5	4·216	4	0·00281	0·666
6	5·272	5	0·00352	0·667
7	6·336	6	0·00428	0·675
8	6·331	6	0·00423	0·668
9	8·443	8	0·00561	0·668
10	8·428	8	0·00558	0·662

Digitized by Google

Die obigen, aus verschiedenen Mengen eines und desselben Schweineblutes gewonnenen Resultate zeigen unter einander eine derartige Übereinstimmung, dass man die Eisenbestimmung im Blute durch Aufschliessen mit saurem schwefelsauren Kalium als eine analytisch genaue Methode wohl bezeichnen kann.

Von grosser Wichtigkeit ist allerdings die Beschaffung möglichst frischen Blutes, d. h. unmittelbar nach der Schlachtung, da sonst das Blut schon nach relativ kurzer Zeit keine gleichmässige Zusammensetzung zeigt und die Resultate bei verschiedenen Blutmengen mehr oder weniger grosse Differenzen zeigen.

Der Eisengehalt des Schweineblutes ist nicht constant, sondern mannigfachen Schwankungen unterworfen.

Das Blut von acht verschiedenen Schweinen zeigte — auf 1000 *g* Blut berechnet — nachstehenden Eisengehalt:

Eisengehalt in 1000 Gramm Schweineblut.

Schweineblut I	0·674 *g*
» II	0·698
» III	0·948
» IV	0·832
» V	0·676
» VI	0·549
» VII	0·948
» VIII	0·832

Um die Genauigkeit der Eisenbestimmung durch Aufschliessen mit saurem schwefelsauren Kali gegenüber den üblichen Methoden durch Aufschliessen mit Säuren darzulegen, lasse ich in nachstehender Tabelle die Resultate, welche bei der Bestimmung des Eisens im Blute von drei verschiedenen Schweinen — bezeichnet mit *A*, *B* und *C* — erhalten wurden folgen:

Digitized by Google

Eisengehalt in je einem Gramm Schweineblut nach den Methoden *a*, *b* und *c*.

Schweineblut, bezeichnet mit	*a*	*b*	*c*	
	Aufschliessung des Eisens mit saurem schwefelsauren Kali und nachheriger Titration mit Kaliumpermanganat	Aufschliessung des Eisens mit Schwefelsäure und nachheriger Titration mit Permanganat	Aufschliessung des Eisens mit conc. Salzsäure	
			α bei einmaliger Lösung	β bei erschöpfender Lösung
A	0·000651	0·000482	0·000516	0·000648
B	0·000586	0·000413	0·000472	0·000569
C	0·000866	0·000617	0·000693	0·000805

Vorstehende Resultate zeigen, dass die Aufschliessung mit Schwefelsäure ebenso wie die Aufschliessung mit concentrirter Salzsäure bei einmaliger Extraction eine unvollständige ist.

Die Aufschliessung mit HCl gibt nur dann verlässliche Resultate, wenn die Extraction entsprechend der in Arbeit genommenen Blutmengen bis zur Erschöpfung wiederholt wird, worauf nicht immer Rücksicht genommen zu sein scheint, nachdem die in der Literatur bezüglich des Eisengehaltes des Blutes verzeichneten Daten relativ erhebliche Differenzen aufweisen. Die Aufschliessung mittelst saurem schwefelsauren Kali ist, wie die Analysen zeigen, eine durchaus vollkommene und kann diese Methode, welche gegenüber der Salzsäureextraction erheblich weniger Zeit beansprucht und sich durch Einfachheit und Sicherheit in der Ausführung auszeichnet, zur Bestimmung des Eisens im Blute wohl empfohlen werden.

Etwas umständlich erscheint uns überdies bei der Methodik der Eisenbestimmung im Blute die Titration mit Permanganat, indem, wie schon erwähnt, auch der Eisengehalt des Zinks auf das Sorgfältigste berücksichtigt werden muss. Anderseits aber erfordert die Bestimmung des Eisens auf gewichtsanalytischem Wege im Interesse der Genauigkeit die Verarbeitung relativ grösserer Blutmengen, wie solche nicht immer zur Verfügung stehen. Letzterer Umstand veranlasste mich, einschlägige Versuche in der Richtung anzustellen, das Eisen durch ein geeignetes Reagens auch aus geringen Blutmengen auf gewichtsanalytischem Wege bestimmen zu können.

Digitized by Google

Aus den Versuchen resultirte, dass das von G. v. Knorre (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 20, 283 und Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. XXVIII, S. 234) empfohlene Nitroso-β-Naphtol als ein für unsere Zwecke sehr geeignetes Reagens anzusehen ist. Das Eisen wird aus salzsaurer Lösung durch eine concentrirte Nitroso-β-Naphtollösung in 50—52procentiger Essigsäure als Ferrinitrosonaphtol $(C_{10}H_6O.NO)_3Fe$ abgeschieden. Der Niederschlag ist sehr voluminös, weshalb das Reagens speciell bei Blut, wo es sich um die Bestimmung minimaler Eisenmengen handelt, sehr gute Dienste leistet. Der in 50—52procentiger Essigsäure unlösliche Niederschlag fällt rasch zu Boden und kann in relativ kurzer Zeit quantitativ bestimmt werden. Die Analyse des Niederschlages ergab, dass derselbe aus reinem Ferrinitrosonaphtol besteht. Es entsprechen — da 1 Fe 3 Moleküle Nitroso-β-Naphtol bindet,

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6NO.O \\ C_{10}H_6NO.O \\ C_{10}H_6NO.O \end{matrix}\right\rangle Fe$$

516 Nitroso-β-Naphtol 56 Theilen Eisen, respective 80 Theilen Eisenoxyd.[1]

Bereitung der Lösungen.

a) Nitroso-β-Naphtol.

1·2 *g* Nitroso-β-Naphtol crystallisatum purissimum werden in 100 *cm*³ 50procentiger Essigsäure unter Erwärmen auf circa 90° C. gelöst; die Lösung erfolgt rasch und ohne Rückstand. Von einem eventuell auftretenden minimalen Rückstande wird abfiltrirt und das Filtrat verwendet.

b) Essigsäure.

250 *cm*³ des reinen Eisessigs werden mit 150 *cm*³ destillirten Wassers vermischt. Die erhaltene Solation hat eine Dichte von 1·0631, respective 9° B.

[1] Das nicht krystallisirte Nitroso-β-Naphtol, welches ein grünes Pulver darstellt, ist für obige Zwecke unbrauchbar, denn es hat einen Aschengehalt von 3·3%, welcher im Wesentlichen aus Eisen und Kalk, von der Fabricationsweise herrührend, besteht. Der Aschengehalt des krystallisirten Nitroso-β-Naphtols beträgt nur 0·1%, welcher bei der Analyse vernachlässigt werden kann.

Digitized by Google

Gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens.

Das Eisen wird aus salzsäurehaltiger Lösung durch Nitroso-β-Naphtol als Nitroso-β-Naphtoleisen von constanter Zusammensetzung gefällt. Dieser Niederschlag ist in 50—52procentiger Essigsäure unlöslich und kann deshalb nach erfolgter Filtration mit dieser Lösung ausgewaschen werden.

Nach erfolgtem Trocknen bei 100° C., was sehr schnell vor sich geht, wird der Niederschlag sammt Filter in einen Platintiegel gebracht, zuerst vorsichtig mit einer kleinen Flamme erhitzt, worauf man die Temperatur bis zur Rothglut steigert und nach der Veraschung das gebildete Eisenoxyd wägt.

Specielle Bestimmung des Eisens im Blute.

Circa 3—5 *g* Blut werden vorsichtig in einem grösseren Platintiegel erst auf dem Wasserbade eingedampft, dann zuerst am Bunsenbrenner, hierauf vollkommen auf dem Gebläse verascht. Die Asche wird mit etwa 5 cm^3 concentrirter Salzsäure — welche sich am zweckmässigsten erwies — aufgenommen, 5 Minuten in der Kälte einwirken gelassen, dann mit etwa 2—3 cm^3 destillirten Wassers versetzt und am Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird zwei-, eventuell noch dreimal wie oben mit concentrirter Salzsäure befruchtet, zur Trockene eingedampft, mit einigen Tropfen heissen destillirten Wassers aufgenommen und dann das Reagens in der Kälte zugesetzt. Bezüglich der Menge des Nitroso-β-Naphtols haben die Versuche ergeben, dass für 3 *g* 5 cm^3, für circa 6 *g* Blut 10 cm^3 der Nitroso-β-Naphtollösung von angegebener Concentration erforderlich sind. Nach erfolgter Fällung wird 5 Minuten mit einem Glasstabe gerührt, dann circa 5 Minuten der Niederschlag absetzen gelassen, hierauf auf ein mit 50procentiger Essigsäure befeuchtetes Filter gebracht und mit dieser Essigsäure der Niederschlag ausgewaschen, bis die ablaufenden Tropfen schwach gelb gefärbt erscheinen. In der Regel beträgt dann das Filtrat bei Verwendung von circa 3—5 *g* Blut nicht mehr als 30 cm^3.

Die Methode ist, wie nachstehende Controlanalysen beweisen, analytisch genau, nur erfordert sie die Einhaltung

Digitized by Google

obiger Bedingungen, nämlich die Verarbeitung relativ geringer Blutmengen, deren Eisengehalt approximativ bekannt ist, damit das Reagens in entsprechendem Überschusse zugesetzt[1] und auch der Niederschlag nicht übermässig mit 50procentiger Essigsäure ausgewaschen wird.

Beleganalysen.

a) Eisenlösungen von bestimmtem Gehalt.

Von einer Eisenlösung, deren Eisengehalt titrimetrisch und gewichtsanalytisch genau bestimmt wurde, sind verschiedene Anzahlen Cubikcentimeter entnommen und deren Eisengehalt mit Nitroso-β-Naphtol bestimmt worden.

Laufende Nummer	Eisen vorhanden	Eisen gefunden	Differenz
I	0·0025	0·00245	0·00005
II	0·0025	0·0025	0
III	0·0050	0·00504	0·00005
IV	0·0050	0·0053	0·00007
V	0·00125	0·00125	0
VI	0·00125	0·0012	0·00005

b) Mit Blut.

In frisch entnommenem Schweineblut und Rinderblut wurde einerseits der Gehalt an Eisen durch Aufschliessung mit saurem schwefelsauren Kalium und Titration mit Kaliumpermanganat, anderseits mit Nitroso-β-Naphtol bestimmt.

Laufende Nummer	Eisen nach der Methode: saures schwefels. Kalium, auf 1000 *g* Blut berechnet	Eisen nach der Methode: Nitroso-β-Naphtol, auf 1000 *g* Blut berechnet
I Schweineblut	0·698	0·697
II »	0·674	0·675
III »	0·832	0·841
IV »	0·832	0·836
V Rinderblut	0·500	0·500
VI »	0·531	0·518
VII »	0·497	0·502

[1] Nach meinen Versuchen ist es vortheilhaft, auf circa 0·005 *g* Eisen circa 0·12 *g* festes Nitroso-β-Naphtol, entsprechend 10 cm^3 der angegebenen Lösung zu verwenden, was nach der chemischen Umsetzung zwischen Nitroso-β-Naphtol und Eisen einen kleinen Überschuss an Fällungsmittel bedeutet.

Digitized by Google

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens in der Blutasche ist in circa 45 Minuten sehr wohl durchführbar und erscheint daher diese analytisch vollkommen genaue und verlässliche Methode für die Eisenbestimmung im Blute sehr geeignet.

Einfache Methode zur quantitativen Bestimmung des Eisens im Blute für klinisch-diagnostische Zwecke.

Alle bisher bekannten Methoden zur quantitativen Untersuchung des frischen Blutes für die gewöhnlichen klinisch-diagnostischen Zwecke haben als grundlegende Voraussetzung die Verwendung einer sehr geringen Blutmenge. Wir haben es uns daher zur Aufgabe gemacht, eine wenig zeitraubende Methode auszuarbeiten, welche die exacte Bestimmung des Eisens in geringen Blutmengen gestattet. Das Princip der Methode beruht darauf, dass 0·05 cm^3 Blut, welche minimale Blutmenge mittelst Einstiches einer Nadel in die Fingerbeere austritt oder leicht herausgedrückt wird, im Porzellan- oder Platintiegel mit Hilfe einer Bunsenflamme verascht und das beim Veraschen zurückbleibende rothe Eisenoxyd mit 0·1 g wasserfreien sauren schwefelsauren Kalium in Lösung gebracht wird. Der Gehalt der Lösung an Eisen wird auf colorimetrischem Wege bestimmt.

Ich habe bereits im Jahre 1888 im hiesigen hygienischen Universitätsinstitute eine colorimetrische Bestimmung von Eisen im Wasser ausgearbeitet,[1] die sich auf die Farbennuance gründet, welche das Rhodanammonium in Lösungen, welche nur minimale Spuren von Eisenoxydsalzen enthalten, hervorbringt. Man vergleicht die Färbungen, welche durch gleiche Mengen einer Lösung von Rhodanammonium in einem abgemessenen Volumen der Wasserprobe und in gleichen Volumen verdünnter Ferrisalzlösungen von verschiedenem, aber bekanntem Gehalt an Eisen hervorgerufen werden, dann ergibt sich aus einer dabei beobachteten Gleichfärbung der Wasserprobe und einer der Versuchsflüssigkeiten unmittelbar der Gehalt des geprüften Wassers

[1] Colorimetrische Bestimmung von Eisen in Mineral-, Brunnen-, Quell- und Flusswasser, von Dr. Adolf Jolles, Archiv für Hygiene, VIII, 402 (1888).

Digitized by Google

an Eisen. Diese Methode, welche in den meisten einschlägigen Handbüchern für die Eisenbestimmung im Wasser empfohlen wird, musste jedoch für Blut mannigfachen Modificationen unterworfen werden; denn im Wasser ist die Bestimmung solch minimaler Eisenmengen, wie sie in 0·05 cm^3 Blut vorkommen, durch Eindampfen, respective Concentration des Wassers leicht durchzuführen, während bei Blut die Quantität eine constante Grösse darstellt. Beim Wasser kommen ferner keine die Reaction störenden Einflüsse in Betracht, während die Blutasche direct mit saurem schwefelsauren Kalium aufgeschlossen wird, welcher Körper auf die Intensität der Färbung des Rhodaneisens und Rhodankalis[1] einen störenden Einfluss ausübt, dessen vollständige Eliminirung uns nach zahlreichen Versuchen gelungen ist. Endlich mussten wir im Interesse der klinischen Verwerthung der Methode darauf bedacht sein, Raschheit in der Ausführung und trotzdem Genauigkeit zu vereinigen, aus welchem Grunde wir die quantitative Bestimmung nur in zwei entsprechend construirten Cylindern, analog dem von O. Hehner (Chemical News, 23, 184, 1876) für colorimetrische Bestimmungen gemachten Vorschlage, durchzuführen bestrebt waren.

Ausführung des Verfahrens.

Mit einer Capillarpipette entnimmt man der Fingerkuppe durch Ansaugen genau 0·05 $cm^3 = 50\ mm^3$ Blut, wobei der Eintritt von kleinen Luftblasen zu vermeiden ist. Die Füllung des Capillarrohres muss rasch und dabei tadellos complet gemacht werden. Jede Spur Blutes, welche der Capillarpipette aussen etwa anhaftet, muss sorgfältigst mit Filtrirpapier entfernt werden und man trachtet allen Blutfarbstoff aus ihr herauszuspülen.

Am besten lässt man den Blutstropfen vorsichtig auf den Boden eines Porzellan- oder Platintiegels[2] fliessen, spült hierauf

[1] Kriss und Moraht (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 22, S. 2061) haben nachgewiesen, dass in der Lösung eine Doppelverbindung von Rhodankali und Rhodaneisen anzunehmen sei.

[2] Die Verwendung des Platintiegels ist aus dem Grunde vorzuziehen, weil der Porzellantiegel öfters erneuert werden muss, indem sich das gelöste Eisen-

Digitized by Google

die Capillare mit einigen Tropfen destillirten Wassers aus und erhält so die gesammten 0·05 *cm*³ Blut in den Tiegel.

Die Capillarpipette stellt ein dünnwandiges Glasröhrchen von 14 *cm* Länge und 2 *mm* Weite dar, welches an dem oberen Ende sich etwas trichterförmig erweitert. Die Marke befindet sich im oberen Drittel der Röhre. Nach jeder Benützung wird die Pipette zur Reinigung mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, dann mit verdünnter Kalilauge, Alkohol und Äther gereinigt. Der mit 0·05 *cm*³ Blut versetzte Tiegel wird dann auf eine Asbestplatte gestellt und das Blut zuerst mit kleiner, dann mit grösserer Flamme zur Trockene eingedampft. Hierauf wird der Tiegel direct über einer zuerst kleinen Flamme erhitzt, und zuletzt lässt man die Veraschung bei voller Bunsenflamme vor sich gehen. In circa 5—8 Minuten ist die Veraschung der minimalen Blutmenge erreicht. Nunmehr setzt man genau 0·1 *g* gepulvertes, wasserfreies saures schwefelsaures Kalium hinzu, bringt das Pulver zum Schmelzen und sucht durch Hin- und Herneigen des Tiegels über der Bunsenflamme die Schmelze mit dem Aschenrückstande, respective dem Eisenoxyd in innige Berührung zu bringen. Hierauf lässt man erkalten und spült dann die Schmelze mit heissem destillirten Wasser in ein Glasgefäss über, das ich vorläufig mit I bezeichnen will. In einem zweiten Glasgefässe, bezeichnet mit II, befindet sich die Vergleichsflüssigkeit mit genau bekanntem Eisengehalt. Um die colorimetrische Bestimmung nur mit zwei Glasgefässen — wie schon angegeben — quantitativ durchführen zu können, ist es Grundbedingung, dass die in den verdünnten Lösungen hervorgerufenen Farbenerscheinungen ausschliesslich durch verschiedene Grade, nicht aber durch verschiedene Nuancen der Färbung sich von einander unterscheiden. Zu diesem Zwecke muss, wie eingehende Versuche gelehrt haben, die Vergleichsflüssigkeit das Eisen in genau derselben Form enthalten, wie es aus dem Blute gewonnen wird, d. h. durch Aufschliessung mit bestimmten Mengen sauren schwefelsauren Kalis, und zwar ist es am geeignetsten, wenn die Vergleichsflüssigkeit

---

oxyd in den Boden einfrisst und dann auch mit saurem schwefelsauren Kali nicht entfernt werden kann.

Digitized by Google

pro Cubikcentimeter 0·00005 *g* Eisen und 0·1 *g* wasserfreies saures schwefelsaures Kali enthält.

Darstellung der Vergleichsflüssigkeit.

0·0358 *g* chemisch reines Eisenoxyd = 0·025 *g* Eisen werden mit 50 *g* wasserfreiem Kalium hydrosulfuricum aufgeschlossen. Das Aufschliessen geschieht in der Weise, dass zuerst etwa 10 *g* von der abgewogenen $KHSO_4$-Menge in einer Platinschale geschmolzen und dann zunächst eine kleine Menge der abgewogenen Eisenoxydmengen eingetragen wird. Hierauf wird die Platinschale bis zur Rothglut erhitzt, wobei die jetzt syrupdick fliessende Schmelze in Folge der Entweichung von Schwefelsäure zu rauchen und gleichzeitig das Eisenoxyd langsam unter Rothfärbung der Solution sich zu lösen beginnt. Nach vollständiger Lösung der beigefügten Eisenoxydmenge lässt man die Platinschale zunächst etwas abkühlen und spült die Schmelze vorsichtig in einen $^1/_2$ Liter-Kolben. Hierauf wird wieder eine grössere Portion von Kalihydrosulfat, sowie Eisenoxyd in minimalen Quantitäten in die Platinschale gebracht und der Lösungsprocess in obiger Weise wiederholt etc. Zur vollständigen Auflösung der abgewogenen 0·0358 *g* Fe_2O_3 haben wir 28 *g* $KHSO_4$ verbraucht, mit den restlichen 12 *g* $KHSO_4$ wurde die Schale in analoger Weise ausgeschmolzen, bis zur Rothglut erhitzt, abkühlen gelassen und dann die Schmelze mit warmem Wasser aufgenommen, in den $^1/_2$ Liter-Kolben gebracht, letzterer auf 500 cm^3 aufgefüllt und filtrirt. Die sorgfältige Herstellung dieser — allerdings in relativ grossen Quantitäten hergestellten — Lösung beansprucht circa eine Stunde. Zur Controle wurde der Eisengehalt der Lösung auch gewichtsanalytisch, und zwar durch Fällung mit Ammoniak in 50 cm^3 der Eisenlösung bestimmt. Nachdem 0·0358 *g* Eisenoxyd, entsprechend 0·025 *g* Eisen, in der gesammten Lösung, d. h. in 500 cm^3, enthalten sind, so müssen in 50 cm^3 der Lösung 0·0025 *g* Eisen vorhanden sein. Die quantitative Bestimmung ergab:

a) 0·0026 *g* Fe in 50 cm^3 der Lösung,

b) 0·00265 *g* Fe in 50 cm^3 der Lösung.

Digitized by Google

Die etwas höheren Resultate — welche übrigens für je 1 cm^3 der Lösung gar nicht in Betracht kommen — sind wohl nur darauf zurückzuführen, dass die Vergleichsflüssigkeit im Verhältniss zum Eisengehalte bedeutende Mengen von saurem schwefelsauren Kalium enthält und Spuren dieses Salzes von dem Eisenoxydhydratniederschlage hartnäckig zurückgehalten werden.

Ausführung des colorimetrischen Verfahrens.

Die zur colorimetrischen Bestimmung erforderlichen beiden Glascylinder stellen zwei regelmässige Glascylinder I und II von genau gleicher Höhe (12·5 *cm*) und gleichem Durchmesser (1·5 *cm*) dar, welche bis zu 15 *cm* calibrirt und die Zahlen 1, 1·5, 2, 2·5, 3, 3·5, 4 etc. fortschreitend von unten nach oben aufgetragen haben. Auf den beiden Cylindern befinden sich zwei einander entsprechende Theilstriche, z. B. die Theilstriche 10 genau in gleichen Abständen von den Böden. Jeder der beiden Cylinder ist in geringer Entfernung von dem Boden mit dem Abflusshahn versehen, die Böden sind möglichst glatt geschliffen und die Cylinder passen in mit Blei beschwerte hölzerne Fussgestelle, die so eingerichtet sind, dass die Cylinder je nach Bedarf leicht herausgenommen, beziehungsweise eingesetzt werden können. Zur quantitativen Bestimmung des Eisens im Blute geht man in der Weise vor, dass man die nach dem Aufschliessen mit saurem schwefelsauren Kalium erhaltene Schmelze mit heissem destillirten Wasser in den Cylinder I durch einen kleinen Trichter spült und genau bis zur Marke 10 auffüllt. In den Cylinder II bringt man genau einen Cubikcentimeter der Vergleichsflüssigkeit und füllt ebenfalls bis zur Marke 10 mit heissem destillirten Wasser auf. Hierauf fügt man zu jedem der beiden Cylinder 1 cm^3 verdünnter Salzsäure (1:3) und dann genau 4 cm^3 Rhodanammoniumlösung (7·5 *g* Rhodanammonium zu 1 *l* gelöst). Nunmehr nimmt man die beiden Cylinder aus den Fussgestellen, schüttelt sorgfältig um und sieht bei gleichartiger Belichtung durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf eine darunter befindliche weisse Fläche und lässt von der stärker gefärbten Lösung ausfliessen, bis die nunmehr verschieden hohen Flüssigkeitssäulen genau gleich intensiv gefärbt erscheinen. Aus dem dabei

Digitized by Google

zurückbleibenden Volum der bekannten Lösung ergibt sich der Eisengehalt des Blutes. Die Bestimmung wird am besten bei Tageslicht ausgeführt. Die Resultate geben natürlich nur den Eisengehalt in Volumprocenten an; um auch die Gewichtsprocente zu erhalten, ist noch die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Blutes erforderlich. Dieselbe kann schnell und exact nach der bekannten Methode von Hammerschlag,[1] welche ja nur einen einzigen Blutstropfen benöthigt, erfolgen. Ich glaube an dieser Stelle der Hoffnung Raum geben zu können, dass, sobald ein genügendes klinisches Analysenmaterial vorliegen wird, die Volumprocente als relative Zahlen sich für diagnostische Zwecke genügend verwendbar erweisen und daher die jeweilige Bestimmung der specifischen Gewichte sich als überflüssig erweisen dürfte. Um die Genauigkeit der obigen Methode darzulegen, habe ich in frischem Schweine-, respective Rinderblut gewichtsanalytische und gleichzeitig mit 0·05 cm^3 Blut colorimetrische Eisenbestimmungen durchgeführt. Die mit der Capillarpipette entnommenen 0·05 cm^3 Blut wurden in einen vorher gewogenen Platintiegel gebracht, hierauf die Wägung wiederholt und auf diese Weise das genaue Gewicht der minimalen Blutmenge bestimmt.

Es resultirten folgende Ergebnisse:

Laufende Nummer	Eisengehalt für je 1 g Blut erhalten nach den Methoden		
	a) Durch Aufschliessen mit sauren schwefelsaurem Kalium	*b)* Durch Fällung mit Nitroso-β-Naphtol	*c)* Colorimetrisch
Schweineblut			
1	0·000698	0·000697	0·000672
2	0·000674	0·000675	0·000678
3	0·000832	0·000841	0·000836
5	0·000832	0·000836	0·000820
Rinderblut			
5	0·000500	0·000500	0·000514
6	0·000531	0·000518	0·000526
7	0·000512	0·000490	0·000500
8	0·000497	0·000502	0·000488

[1] Wiener klinische Wochenschrift, 3, 1018, 1890 und Zeitschrift für klinische Medicin, 20, 244—256.

Digitized by Google

Aus den angeführten Zahlen geht hervor, dass der relative Fehler der Methode ein derart geringer ist, dass die analytische Exactheit der colorimetrischen Methode nicht bezweifelt werden kann. Allerdings muss man, um mit der colorimetrischen Methode genaue Resultate zu erzielen, die angeführten Cautelen genau beobachten.

Die Bestimmungen des Eisens im Blute menschlicher Individuen wurde — da unserem Institute ein klinisches Material nicht zur Verfügung steht — nur bei 10 gesunden, sowie 2 chlorotischen Individuen durchgeführt und sind nachstehend die diesbezüglichen Untersuchungsergebnisse angeführt. Die Berechnung des Hämoglobingehaltes aus dem Eisengehalte in Procenten geschah nach der bekannten Formel $\frac{100.m}{0{\cdot}42}$, wobei m die Gewichtsmenge des gefundenen metallischen Eisens in Procenten bedeutet.

Erwachsene.

Laufende Nummer	Name	Alter	Geschlecht	Specifisches Gewicht	Eisen in Gewichtsprocenten	Hb aus dem Fe-Gehalt	Hb nach Fleischl absolut	Hb nach Fleischl in Procenten	Zahl der rothen Blutzellen im Cubikcentimeter
				a) **Gesunde Individuen**					
1	J—s.	33½	männl.	1·0620	0·681	16·21	105	14·7	5,950.000
2	K—n.	28	»	1·0550	0·562	13·38	90	12·6	nicht bestimmt
3	M—r.	22	»	1·0560	0·578	13·76	90	12·6	»
4	S.	34	»	1·0600	0·641	15·26	95	13·3	5,800.000
5	L—b.	26	»	1·0590	0·633	15·07	90	12·6	nicht bestimmt
6	K—r.	23	»	1·0520	0·526	12·52	80	11·2	4,870.000
7	G—v.	36	»	1·0590	0·608	14·47	92	12·8	5,520.000
8	W—sch.	35	»	1·0590	0·544	13·66	85	11·9	5,200.000
9	W—r.	38	»	1·0660	0·720	17·14	105	14·7	nicht bestimmt
10	L. N.	27	»	1·0640	0·682	16·23	98	13·7	6,120.000
				b) **Anämische**					
11	F.	?	weibl	1·0498	0·433	10·3	65	9·1	3,500.000
12	O—r.	28	männl.	1·0510	0·441	10·5	65	9·1	3,750.000

Digitized by Google

Die gleichzeitige gewichtsanalytische und colorimetrische Eisenbestimmung im Rinder- und Schweineblute haben wohl zur Genüge die Exactheit der nach der colorimetrischen Methode erhaltenen Resultate ergeben, und gestützt auf diese Thatsache dürfen wir mit Sicherheit annehmen, dass auch die in obiger Tabelle angeführten Eisenbestimmungen analytische Genauigkeit besitzen. Aus diesen Resultaten ergibt sich zunächst, dass der Eisen-, respective Hämoglobingehalt im Blute gesunder Individuen auch höhere Zahlen erreichen kann, als in der Regel angenommen wird.

Nach Preyer (Zeitschrift für Biologie, S. 72, XXXIII) schwankt der Hämoglobingehalt des Blutes beim Manne zwischen 12·09 und 15·07 in 100 *g* Blut, Hoppe Seyler[1] erhielt als Mittel die Zahl 14·08% Hb; es wird jedenfalls noch der Verarbeitung eines grösseren klinischen Materials erfordern, um hinsichtlich des Eisengehaltes des Blutes unter normalen und pathologischen Verhältnissen exacten Aufschluss zu erhalten, zu welchem Zwecke die beschriebene colorimetrische Methode besonders geeignet erscheint.

Die Methode erfordert zu ihrer Ausführung 10—15 Minuten, vorausgesetzt, dass alle Lösungen bei der Hand sind. Ich gedenke, um der Methode speciell an Kliniken Eingang zu verschaffen, einen Apparat zusammenzustellen, welcher nachstehende Utensilien und Lösungen in unmittelbar gebrauchsfähigem Zustande enthält:

Eine Capillarpipette von 0·05 cm^3 Inhalt;

einen Platintiegel oder eventuell mehrere Porzellantiegel von Berliner Porzellan mit entsprechendem Deckel;

eine Asbestplatte;

zwei entsprechende Cylinder zur colorimetrischen Bestimmung;

eine kleine Spritzflasche;

eine weisse Porzellanplatte;

250 cm^3 der Vergleichsflüssigkeit mit einer Pipette von 1 cm^3 Inhalt;

---

[1] Zeitschrift für physiologische Chemie, XXI, S. 466.

Digitized by Google

500 cm^3 verdünnte Salzsäure HCl (1 : 3) mit einer Pipette von 1 cm^3 Inhalt;

1 l Rhodanammonium (7·5 g pro Liter) mit einer Pipette von 4 cm^3 Inhalt;

50 oder mehr Pulver, enthaltend per Stück genau 0·1 g wasserfreies saures schwefelsaures Kali und

einen kleinen Pinsel.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XXII. SITZUNG VOM 5. NOVEMBER 1896.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 105, Abth. I, Heft V—VII (Mai—Juli) 1896.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen den Dank aus Herr geheim. Medicinalrath Prof. E. Hering in Leipzig für seine Wahl zum ausländischen Ehrenmitgliede und Herr Prof. B. Hatschek in Prag für seine Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Das w. M. Herr Hofrath L. Schmarda übersendet eine Abhandlung von Dr. A. Nalepa, Professor am k. k. Elisabeth-Gymnasium in Wien, betitelt: »Zur Kenntniss der Phyllocoptinen«.

Herr Dr. Karl Kellner in Hallein übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, mit der Aufschrift: »Experimenteller Beweis über die Verwandelbarkeit der sogenannten Grundstoffe«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung: »Über die Unentbehrlichkeit der Atomistik in der Naturwissenschaft«.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht eine Abhandlung: »Über die Transcendenz der Zahlen e und π«.

Ferner überreicht Herr Regierungsrath Mertens folgende zwei Abhandlungen:

1. »Darstellung der scheinbaren Beleuchtung krummer Flächen. (Directe Construction der Isophengen)«, von Herrn Julius Mandl, k. u. k. Hauptmann des Geniestabes in Wien.

Digitized by Google

2. »Zur additiven Erzeugung der ganzen Zahlen«, von Herrn Dr. R. Daublebsky v. Sterneck in Wien.

Das c. M. Herr Prof. V. Uhlig aus Prag spricht über die geotektonischen Ergebnisse seiner Reise in die Ostkarpathen, die er im Sommer 1896 mit Subvention der kaiserl. Akademie unternommen hat.

Herr Dr. Carl Hillebrand, Assistent der k. k. Universitäts-Sternwarte zu Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über den Einfluss der Elasticität auf die Schwankungen der Polhöhe«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Haeckel E., Systematische Phylogenie der wirbellosen Thiere (*Invertebrata*). II. Theil des Entwurfs einer systematischen Phylogenie. Berlin, 1896; 8°.

Jahrbuch der organischen Chemie, herausgegeben von Gaetano Minunni (Palermo). Zweiter Jahrgang, 1894. Leipzig, 1896; 8°.

Digitized by Google

XXIII. SITZUNG VOM 12. NOVEMBER 1896.

Herr Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Die Stromlinie beim Abfluss einer Flüssigkeit durch eine kleine Öffnung im Boden des Gefässes«.

Das w. M. Herr Prof. G. Ritter v. Escherich überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. O. Biermann an der k. k. technischen Hochschule in Brünn, betitelt: »Zur Reduction Abel'scher Integrale auf elliptische«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung von Dr. Richard Heller und Dr. Hermann v. Schrötter in Wien, betitelt: »Die Carina tracheae, ein Beitrag zur Kenntniss der Bifurcation der Luftröhre nebst vergleichend anatomischen Bemerkungen über den Bau derselben«.

Digitized by Google

XXIV. SITZUNG VOM 19. NOVEMBER 1896.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Herrn Leo Brenner, Director der Manora-Sternwarte in Lussinpiccolo, unter dem Titel: »Jupiterbeobachtungen 1895/1896«.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt eine in Gemeinschaft mit Herrn E. Haschek ausgeführte Arbeit vor, betitelt: »Untersuchungen über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente« (V. Mittheilung).

Ferner legt Herr Prof. Exner eine in seinem Institute von Herrn Dr. St. Meyer ausgeführte Arbeit: »Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eines mechanischen Impulses in gespannten Drähten« vor.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CV. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XXV. SITZUNG VOM 3. DECEMBER 1896.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 105, Abth, II. a, Heft VII (Juli 1896); Monatshefte für Chemie, Bd. 17, Heft IX (November 1896).

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem eben erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, Herrn Benjamin Apthorp Gould, Astronom zu Cambridge (U. S.).

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt als Fortsetzung seiner Mondarbeiten weitere 25 photographische Mondvergrösserungen mit hierauf bezüglichen Erläuterungen.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Die Abweichung des gesättigten Wasserdampfes vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze«, von Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz.
2. »Über die cubischen Raumcurven, welche die Tangentenfläche einer vorgelegten cubischen Raumcurve in vier, fünf oder sechs Punkten berühren«, von Prof. Dr. Gustav Kohn an der k. k. Universität in Wien.
3. »Die postmortale Diagnose mittelst einer neuen Art von schwarzen Strahlen, der sogenannten Kritik-Strahlen«, von Herrn E. Friedrich in Elbing (Westpreussen).

Digitized by Google

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung von stud. med. G. Günther, Demonstrator am histologischen Institut der k. k. Universität in Wien: »Über ein Krystalloid der menschlichen Schilddrüse«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung von Dr. Gustav Jäger: »Über die Fortpflanzung des Schalles in bewegter Luft«.

Digitized by Google

XXVI. SITZUNG VOM 10. DECEMBER 1896.

Herr Dr. K. Brunner v. Wattenwyl, k. k. Ministerialrath i. R. in Wien, spricht den Dank aus für den ihm zur Herausgabe seines Werkes: »Die Farbenpracht der Insecten« von der kaiserl. Akademie gewährten Druckkostenbeitrag.

Das w. M. Herr Ober-Sanitätsrath Prof. A. Weichselbaum überreicht eine Arbeit aus dem pathologisch-anatomischen Institute der k. k. Universität in Wien von Dr. J. Halban: »Über die Resorption der Bacterien bei localer Infection«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Retzius Gustaf, Das Menschenhirn. Studien in der makroskopischen Morphologie. (Mit 96 Tafeln in Lichtdruck und Lithographie.) I. Text; II. Tafeln. Stockholm 1896; Folio.

Digitized by Google

XXVII. SITZUNG VOM 17. DECEMBER 1896.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz von Prof. F. Emich: »Über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge«. (I. Mittheilung.)

Das w. M. Herr Hofrath V. v. Lang überreicht eine Arbeit von Dr. A. Lampa in Wien: »Über die Brechungsquotienten einiger Substanzen für sehr kurze elektrische Wellen«. (II. Mittheilung.)

Das w. M. Herr Ober-Sanitätsrath Prof. A. Weichselbaum überreicht eine im pathologisch-anatomischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Dr. Frederic J. Cotton aus Boston, betitelt: »Ein Beitrag zur Frage der Ausscheidung von Bakterien durch den Thierkörper«.

Herr Dr. Ernst Murmann in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über die quantitative Analyse des Werkkupfers«.

Digitized by Google

Über die quantitative Analyse des Werkkupfers

von

Dr. **Ernst Murmann** in Wien.

A. Die Bestimmung des Kupfers als Sulfür.

Da in letzter Zeit eine Arbeit von Wegscheider[1] erschien über »Die Bestimmung des Kupfers als Sulfür«, welche als Fehler beiläufig $-0{\cdot}3\%$ bei aufmerksamer Behandlung angab, anderseits aber meine bisherigen Erfahrungen bei Kupferlegirungen, insbesondere Messing, bei welchen auch die anderen Bestandtheile gewogen wurden, nur Schwankungen bis zu $\pm 0{\cdot}1\%$ ergaben, so erschien es mir nothwendig, auf den Grund dieser verschiedenen Ergebnisse zu kommen. Denn würde wirklich die Methode als Sulfür so ungenaue Resultate liefern, so wäre es eine überflüssige Sache, bei der Analyse des Feinkupfers das Kupfer selbst zu bestimmen.

Daher stellte ich mir reines, krystallisirtes Kupfersulfat dar und verwendete davon nur auserlesene, klare Krystalle. Um ja keinen Verlust zu haben und Arbeit zu sparen, wurde das Salz direct im Tiegel lufttrocken gewogen, zur Controle am nächsten Tage nochmals gewogen, wobei es dasselbe Gewicht zeigte, dann bei 100° C. von der grössten Menge des Krystallwassers befreit und darauf langsam im Strome von Schwefelwasserstoff bei langsam gesteigerter Temperatur in das Sulfür übergeführt.

Da die vorliegenden Angaben übereinstimmend besagen, dass bei langem, zu starken Glühen das Sulfür zersetzt wird,

[1] Monatshefte für Chemie, 14, S. 315 u. s. f.

Digitized by Google

habe ich versucht, durch Beimischung von wenig Schwefelwasserstoff zum Wasserstoff diese Reduction zu hindern, und in der That zeigte sich, dass dann das Gewicht weniger abhängig ist von der Höhe der Temperatur und der Zeit des Erhitzens; auch waren dann keine rothen Stellen zu bemerken. Doch ist man genöthigt, bis zu lebhafter Rothglut des ganzen Tiegels zu erhitzen, sonst fallen die Resultate zu hoch aus.

Das schwefelwasserstoffhaltige Wasserstoffgas wurde zuerst dadurch gewonnen, dass mehrere Gramm Schwefelalkali in kleinen Stücken durch die mittlere Röhre in den Kipp'schen Apparat geworfen wurden. Es genügt, wenn Bleipapier eine deutliche Reaction zeigt. Später wurde eine grosse Waschflasche, nahezu ganz mit einer Mischung von $^1/_4$ Vol. Schwefelwasserstoffwasser und $^3/_4$ Vol. Wasser gefüllt, zwischen Kipp-Apparat und Trockenröhre eingeschaltet.

Im Gegensatze zu Wegscheider's Vorschrift, bloss mit der Spitze der Bunsenflamme den Tiegel zu erhitzen, empfehle ich, einen grossen Brenner zu nehmen und mit gerade entleuchteter Flamme von beiläufig 12—15 *cm* Höhe den Tiegel so zu erhitzen, dass dieser etwa 5 *cm* ober der Brenneröffnung sich befindet und die Flamme ihn ganz umspült. So erreicht man eine möglichst gleichmässige Temperatur und kann selbst grössere Mengen, auch bei Anwendung von reinem Wasserstoff, erhitzen, ohne eine Reduction befürchten zu müssen. Auch ist es vortheilhaft, die Wärmeausstrahlung durch einen Thonmantel und -Deckel zu verhindern.

Folgende Tabelle lässt die erhaltenen Resultate ersehen. Angewendet wurden 4·4805 *g* $CuSO_4+5H_2O$.

Art der Erhitzung	Gewicht des Sulfürs	Gefundene Procente
a) Mit einem grossen Brenner und gerade entleuchteter Flamme erhitzt, welche den Tiegel ganz einhüllt. 15 Minuten	1·4136	99·62
	1·4132	99·59
b) Mit einem grossen Teclubrenner und rauschender Flamme. 15 Minuten	1·4131	99·58
c) Über dem Gebläse, unten Gelbglut, oben Rothglut. 10 Minuten	1·4129	99·57
	1·4147	99·70
	1·4142	99·66

Digitized by Google

Nach den in der citirten Abhandlung angenommenen Atomgewichten: Cu = 63·44, O = 16, S = 32·06 würde sich 1·4190 *g* ergeben.

Die erhaltenen Resultate scheinen also eine Bestätigung der Ansicht Wegscheider's u. A. zu geben dafür, dass die Sulfür-Methode zu niedrige Zahlen ergibt. Doch konnte ich in keinem Falle auch nur eine Spur von Reduction bemerken. Aber auch Classen[1] hat bei den Beleganalysen für die elektrolytische Bestimmung des Kupfers im Sulfat die Differenz von 0·5% gefunden. Der Grund dieser Differenzen liegt, wie ich vermuthete, nicht in den Methoden, sondern in einem Gehalt der Krystalle an Mutterlauge.

Um demnach die Genauigkeit der Sulfürmethode zu prüfen, musste ich ein anderes Ausgangsmaterial verwenden und wählte das reine elektrolytische Kupfer.

1·1572 *g* bei 100° C. getrocknet, wurden im Tiegel mit Schwefel verbunden und, wie die folgende Tabelle zeigt, die verschiedenen Gewichte erhalten. Zu bemerken ist hiebei noch, dass bei der Schwefelung des Kupfers ein ganz geringer Verlust entstand, denn der Deckel des Tiegels zeigte einen schwachen Anflug von Schwefelkupfer. Berechnet 1·4498 *g* Sulfür.

Art der Erhitzung. Je 10 Minuten.	Gewicht des Sulfürs	Gefundene Procente
a) Mit grossem Teclubrenner, unten helle, oben dunkle Rothglut	1·4496	99·99
b) Mit gerade entleuchteter Flamme, bei dunkler Rothglut des ganzen Tiegels	1·4493	99·97
c) Mit gerade noch leuchtender Flamme, der Tiegel von derselben ganz eingehüllt ...	1·4516	100·12
d) Mit etwas rauschender Flamme. Der Tiegel glühte oben dunkel-, unten hellroth	1·4494	99·97
	1·4490	99·94

Um vielleicht noch genauere Resultate zu erhalten, wie solche für die Analyse des Raffinadekupfers erwünscht wären, habe ich einen zweiten Versuch mit reinem elektrolytischen

[1] Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

Digitized by Google

Kupfer in grösserer Menge gemacht. Dasselbe wurde dargestellt aus krystallisirtem Kupfervitriol, aus dem Silber und Blei entfernt worden waren. Die filtrirte Lösung wurde zuerst durch einen geringen Überschuss von Ammoniak alkalisch gemacht, filtrirt, dann mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure angesäuert und der Elektrolyse durch einen schwachen Strom unterworfen. Die mittlere Partie des ausgeschiedenen Kupfers wurde dann zuerst gewaschen, in Stückchen zerschnitten, auf gewaschenem Filter getrocknet, in gewogenem Tiegel stark erhitzt, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu vertreiben und anhaftende organische Substanz zu verbrennen, dann in reinem Wasserstoffgas reducirt und endlich im Kohlensäurestrom erhitzt. So resultirte zuletzt das Gewicht 8·4251 *g*.

Die spectrophotographische Untersuchung eines zurückbehaltenen Theiles, die von Herrn Eduard Haschek bereitwilligst ausgeführt wurde und für welche ich ihm an dieser Stelle meinen Dank ausspreche, wies ausser den unvermeidlichen schwachen Calciumlinien nur kaum sichtbare Spuren von Eisenlinien nach.

Da sich früher gezeigt hatte, dass bei der Überführung in Sulfid durch Schwefel ein kleiner Verlust entsteht, wurde der Tiegelinhalt durch Schwefelwasserstoffgas in der Glühhitze in Sulfür übergeführt, bis das berechnete Gewicht des Sulfürs überschritten war. Es wurden gefunden 100·59% und 101·12% als Bestätigung dafür, dass die Resultate mit Schwefelwasserstoff zu hoch ausfallen. Die Ansicht Wegscheider's und Anderer, dass der Grund für die zu hohen Zahlen beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff der sei, dass das Sulfid auch bei höherer Temperatur bloss nicht vollkommen zersetzt wird, ist also nicht ganz zutreffend und dahin zu erweitern, dass es sich sogar theilweise erst bilde.

Jetzt wurde der Tiegel in reinem Wasserstoffstrom erhitzt, und zwar mit an der Spitze nicht mehr leuchtender Flamme von 12 *cm* Länge, so dass der Tiegel in der unteren Hälfte schwach rothglühend wurde und die Flamme noch über den Tiegel hinausragte. Doch erforderte es dreimaliges Erhitzen, bis das Gewicht keine grösseren Schwankungen mehr zeigte,

Digitized by Google

was in Anbetracht der grossen Menge Substanz begreiflich ist. Es wurden nach jedesmaliger Zugabe einiger Körnchen Schwefel erhalten:

Art der Erhitzung	Gewicht des Sulfürs	Gefundene Procente
a) Mit eben noch an der Spitze schwach leuchtender Flamme. Tiegel ganz eingehüllt. 15 Minuten	10·5550	100·010
	10·5550	100·010
	10·5548	100·008
b) Die Flamme hatte einen schwachen blauen Kegel, rauschte aber noch nicht. Der Boden des Tiegels glühte lebhaft roth, die Seitenwände schwach roth. 15 Minuten	10·5564	100·023
c) Die Flamme war gerade entleuchtet. Der Tiegel glühte in der unteren Hälfte schwach roth; 5 *cm* über der Brenneröffnung. 15 Minuten	10·5549	100·009
d) Die Flamme war gerade entleuchtet. Der Tiegelboden glühte lebhaft roth, die Wände nur schwach; 6 *cm* über der Brenneröffnung. 15 Minuten	10·5536	99·996
e) Die Flamme war gerade entleuchtet. Der Tiegel befand sich 5 *cm* ober der Brenneröffnung und der Boden desselben glühte fast gar nicht. 15 Minuten	10·5633	100·089
f) Mit Dreibrenner erhitzt. Die Flamme rauchte schwach. Der Tiegel glühte ganz und hellroth. 15 Minuten	10·5522	99·983
g) Mit Dreibrenner durch 10 Minuten erhitzt. Die Flamme leuchtete gerade noch und der Tiegel glühte im Ganzen gerade noch sehr schwach	10·5603	100·060
h) Mit gerade entleuchteter Flamme erhitzt. Der Tiegel glühte roth. Bei schnellem Wasserstoffstrom. 15 Minuten	10·5526	99·987
	10·5525	99·986
i) Mit gerade entleuchteter Flamme erhitzt durch 15 Minuten. Bei langsamem Gasstrom. Der Tiegel glühte roth	10·5593	100 051
	10·5591	100·049
k) Zuletzt: Ebenso wie *a)*	10·5556	100·015

Digitized by Google

Aus dieser Tabelle kann man ersehen, dass die Schwankungen des Gewichtes bloss $\pm 0{\cdot}05\%$ betragen; wenn aber beim Erhitzen vorsichtig die Dunkelrothglut gleichmässig eingehalten und jedesmal nur sehr wenig Schwefel dazugegeben wird *(a, b, c, d, h)*, so liegen die Zahlen bloss zwischen $99{\cdot}996\%$ und $100{\cdot}023\%$. Aus den früher angegebenen Atomgewichten ergibt sich ohne weitere Correctur das Gewicht $10{\cdot}5540\,g$.

Somit ist die Sulfürmethode mit reinem Wasserstoffgas für Analysen durchaus genau. Etwa auftretende Fehler müssen also in der Ausfällung des Kupfers oder anderen Umständen liegen, worüber ich später berichte.

B. Über das Äquivalent Kupfer : Schwefel.

Da sich gezeigt hatte, wie wenig die beim Erhitzen des Sulfürs in Wasserstoff erhaltenen Gewichte bei geringer Zugabe von Schwefel veränderlich sind, so versuchte ich die erhaltenen Zahlen zur Bestimmung des Äquivalentes Cu : S zu verwenden.

Dazu musste ich zuerst feststellen, dass das Kupfersulfür bei schwachem Glühen in Wasserstoff ohne Zugabe von Schwefel nur sehr langsam an Gewicht verliere, da sonst die Resultate ungenau wären. Ich erhitzte demnach zuerst 15 Minuten, so wie bei den ersten sechs Bestimmungen, gerade zum schwachen Glühen des Tiegels. Das Gewicht des Sulfürs nahm ab von $10{\cdot}5555$ auf $10{\cdot}5547$, nach weiteren 20 Minuten auf $10{\cdot}5528\,g$, somit nur um einen unbedeutenden Betrag.

Deshalb ist wohl folgende Berechnung gestattet. Bei $t = 17°$ C. und $b = 745°$ ergibt sich das Gewicht des Kupfers (spec. Gew. $= 8{\cdot}945$) zu $8{\cdot}4251\,g + 0{\cdot}0011_3\,g$[1] $= 8{\cdot}4262_3\,g$, das Gewicht des Sulfürs *(a, b, c, d)* (spec. Gew. $= 5{\cdot}9775$) bei Ausschluss der höchsten und niedersten Zahl zu $10{\cdot}55492\,g + 0{\cdot}00211\,g = 10{\cdot}55703\,g$.

Demgemäss verhält sich

$$S : Cu = 1 : 1{\cdot}97725. \qquad \text{I.}$$

[1] Landolt-Börnstein, Physikalische Tabellen.

Digitized by Google

Nach den Atomgewichten S = 32·06, Cu = 63·44 verhält sich

$$S : Cu = 1 : 1{\cdot}9788. \qquad II.$$

Nach den Atomgewichten S = 32·06, Cu = 63·604 verhält sich

$$S : Cu = 1 : 1{\cdot}9839. \qquad III.$$

Nach den Atomgewichten S = 32·158, Cu = 63·604 verhält sich

$$S : Cu = 1 : 1{\cdot}9778. \qquad IV.$$

Da aber die von Stas[1] aus dem Silbersulfat berechnete Zahl 32·06 für den Schwefel vom Sauerstoff abhängig ist und dieser nach einer in jüngster Zeit ausgeführten Untersuchung von Keiser[2] das Gewicht 15·872 besitzt, das bedeutend geringer ist als der von Stas angegebene obere Grenzwerth von 15·96, so verdient die direct aus dem Schwefelsilber von Cooke[3] erhaltene Zahl 32·158 für Schwefel mehr Beachtung. Anderseits hat aber Richards[4] ein höheres Atomgewicht, nämlich 63·604, für Kupfer auf verschiedene Weise erhalten. Somit sind die Verhältnisse II und III minder genau.

Es bleiben sonach noch die Verhältnisse I und IV übrig, die mit einander gut stimmen.

C. Versuche, das Sulfür in einem Gemenge von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff zu glühen.

Auf dieselbe Weise wie die zwei ersten Proben habe ich auch das aus 8·4251 *g* metallischem Kupfer erhaltene Sulfür in einem Gemenge von Wasserstoff und wenig Schwefelwasserstoff erhitzt. Die Resultate weichen von den in reinem Wasserstoff erhaltenen nicht erheblich ab, sind aber durchwegs etwas höher.

---

[1] Zeitschrift für analyt. Chemie, Ref. 26, 275.
[2] Zeitschrift für analyt. Chemie, Ref. 27, 262.
[3] Zeitschrift für analyt. Chemie, Ref. 17, 532.
[4] Zeitschrift für analyt. Chemie, Ref. 31, 596.

Digitized by Google

Art der Erhitzung	Gewicht des Sulfürs	In Procenten
a) Mit rauschender Flamme des Teclubrenners. Der untere Theil des Tiegels glühte hellroth. Der Wasserstoff enthielt so viel Schwefelwasserstoff, dass er deutlich darnach roch	10·5659	100·113
	10·5620	100·076
b) Mit rauschender Flamme des Teclubrenners. Der untere Theil des Tiegels glühte hellroth. Der Wasserstoff gab nur eine schwache Reaction von Schwefelwasserstoff	10·5546	100·005
c) Mit zwei Brennern. Der ganze Tiegel glühte hellroth. Der Wasserstoff gab nur eine schwache Reaction von Schwefelwasserstoff	10·5537	99·993

D. Versuche, das Sulfür in Kohlensäure zu glühen.

Alle drei Proben wurden auch im Strom reiner Kohlensäure erhitzt. Die Resultate sind aber bedeutend höher.

Um zu sehen, ob vielleicht beim Glühen eine Oxydation eintritt, habe ich das Sulfür der dritten Probe, das zuletzt 10·5556 *g* Gewicht hatte, ohne Schwefelzusatz 10 Minuten mit gerade entleuchteter Flamme zum Dunkelrothglühen erhitzt. Das Gewicht blieb fast gleich, nämlich 10·5553 *g*. Dann nochmals 15 Minuten. Das Gewicht sank auf 10·5524 *g*. Somit ist eine Oxydation ausgeschlossen, namentlich wenn der nach Beendigung der Versuche mit Kohlensäure angestellte Versuch, ohne Schwefelzusatz nochmals zu glühen, berücksichtigt wird, der wieder das normale Gewicht 10·5555 ergab. Wäre Sauerstoff vorhanden gewesen, so hätte das Gewicht unbedingt merklich fallen müssen.

Bei mehrmaligem Erhitzen mit Schwefel stieg das Gewicht und es wurde erhalten:

Digitized by Google

Angewendet	Art der Erhitzung	Gewicht des Sulfürs	In Procenten
4·4805 *g* $CuSO_4 + 5H_2O$	Über dem Gebläse; Gelbglut. 10 Minuten.....	1·4132	99·58
		1·4155	99·76
1·1572 *g* Cu	Über dem Gebläse; Gelbglut. 10 Minuten.....	1·4543	100·31
		1·4528	100·21
8·4251 *g* Cu	Über dem Gebläse; Gelbglut. 10 Minuten.....	10·6231	100·655
	Mit rauschender Flamme des Teclubrenners je eine halbe Stunde erhitzt....	10·6562	100·969
		10·6536	100·944

Busse[1] fand 100·46 und 100·41%, also ebenfalls bedeutend zu viel. Das Sulfid wird also beim Glühen in Kohlensäure nicht vollkommen zersetzt.

Hittorf[2] beobachtete die Bildung von Kupferhaaren, die an verschiedenen Punkten hervortraten. Hampe[3] bestätigte, dass Kupferhaare hervortreten, sowohl beim Glühen im Rohre, als auch viel schneller im Rose'schen Tiegel. Ich selbst konnte sie nur dann beobachten, als der Kohlensäurestrom durch Zufall einige Zeit unterbrochen war, also die Luft und die heissen Flammengase Zutritt hatten, sonst nie, auch nicht beim Glühen über dem Gebläse. Bei den angeführten Proben zeigte sich immer die matte, schwarze Färbung des nicht ganz zu Sulfür reducirten Schwefelkupfers.

E. Versuch, das Sulfür in Kohlenoxyd zu glühen.

Das aus 8·4251 *g* Kupfer erhaltene Sulfür habe ich auch im Strome von reinem Kohlenoxyd nach jedesmaligem Zusatz von etwas Schwefel erhitzt. Die Resultate sind sämmtlich zu hoch.

[1] Zeitschr. für analyt. Chemie, 17, 55.

[2] Pogg. Ann. für Physik und Chemie, 84, 11.

[3] Chem. Zeitung, 9, 1442.

Digitized by Google

Art der Erhitzung	Gewicht des Sulfürs	In Procenten
a) Mit gerade entleuchteter Flamme. Der Tiegel glühte schwach roth. 15 Minuten	10·6013	100·449
b) Mit rauschender Flamme. Der Tiegel glühte unten hell, oben dunkelroth. 15 Minuten	10·5939	100·378
	10·5705	100·156

Wie Hampe[1] gefunden hat, verändert achtstündiges Glühen des Sulfürs in Kohlenoxyd das Gewicht nur wenig, so dass es vielleicht dem Wasserstoff vorzuziehen wäre. Indess sind die erhaltenen Resultate, wie sich zeigt, zu hoch.

Aus allen Versuchen folgt, dass das schwache Glühen in Wasserstoff vollkommen verlässliche Resultate gibt. Will man durchaus die Möglichkeit haben, bis zu lebhafter Rothglut erhitzen zu können, so braucht man nur dem Wasserstoff sehr wenig Schwefelwasserstoff beizumischen.

Das Glühen in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxydgas aber gibt unbrauchbare, zu hohe Resultate.

F. Über nothwendige Correcturen bei der Sulfürmethode.

Der Niederschlag von Schwefelkupfer lässt sich durch Auswaschen nicht von den letzten Spuren Verunreinigungen befreien. Er enthält namentlich immer nachweisbare Mengen Alkalien, Kalk und Kieselsäure. Besonders gilt dies dann, wenn er zuvor mit Schwefelalkali zur Entfernung von Antimon und Arsen behandelt worden war. Durch Auswaschen des bereits einmal im Wasserstoffstrom geglühten Schwefelkupfers durch Schwefelwasserstoffwasser lassen sich aber wenigstens die Alkalien leicht entfernen, die die Hauptverunreinigung sind.

Gelegentlich einer Analyse wurden so aus $2^1/_2\,g$ Sulfür $3\,mg$ Alkali ausgezogen, in der Platinschale eingedampft und gewogen. In einem anderen Falle wurden aus $1^1/_2\,g$ Sulfür $0{\cdot}9\,mg$ Alkalisulfat gewonnen, obgleich das Sulfid nicht mit

[1] Chemiker-Zeitung, 9, 1441.

Digitized by Google

Schwefelnatrium ausgezogen worden war. Das Alkali stammte mithin von dem Wasser und den Gefässen, theilweise wohl von dem Trichter, in dem das nasse Sulfid getrocknet worden war.

Man verfährt am besten so: In das in einem Trichter befindliche trockene Filter wird das Sulfür möglichst vollständig geschüttet, im Luftbade erwärmt und dann mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird das Filter verbrannt u. s. w. Diese Operation lässt sich, wie ich mich überzeugt habe, ganz ohne Verlust an Kupfer ausführen.

Der ebenfalls von den Gefässen stammende Kalk lässt sich freilich nicht auf so einfache Weise entfernen. Doch ist der durch ihn bedingte Fehler viel geringer (er dürfte, nach der Menge des aus ihm gewonnenen Oxalates zu schliessen, etwa 0·1 *mg* betragen) und kann deshalb vernachlässigt werden.

Zur Entfernung der Kieselsäure, die einen grösseren Fehler bewirken kann, muss man das Sulfür in Salpetersäure lösen und das Unlösliche abfiltriren u. s. w. Ihre Menge betrug ohne die Filteraschen zwischen 0·2 bis zu 1 *mg*, letzteres bei Behandlung des Kupfersulfides mit Schwefelalkali.

Ausserdem enthält das Sulfür fast immer eine kleine Menge Eisen und Nickel. So fand ich z. B. in 5·05 *g* von Analysen aufgehobenem geglühten Sulfür 0·7 *mg* Fe. Es ist also nicht möglich, diesen durch das Eisen bewirkten Fehler bei einer einzelnen Bestimmung zu berücksichtigen.

Da also bei der Ausfällung des Kupfers leicht Sulfide der Eisengruppe mit ausfallen (was auch von anderer Seite bestätigt wird), oder die Salze, wie ich glaube, möglicherweise durch das voluminöse Kupfersulfid mitgerissen werden so wie die Alkalien, somit für die Analyse verloren gehen können, so empfiehlt sich schon aus diesem Grunde, abgesehen von der Zeitersparniss, die neuerdings von Hampe[1] verbesserte Methode, das Kupfer bei der Hauptanalyse von vornherein grösstentheils als Rhodanür zu fällen.

Für feinere Analysen ist das Auswaschen des geglühten Sulfürs und die Bestimmung der Kieselsäure unbedingt nothwendig, da sonst immer zu viel Kupfer gefunden wird gegen-

[1] Zeitschr. für analyt. Chemie, 34, 85.

Digitized by Google

über den anderen Bestandtheilen, so dass die Summe bis zu 0·1% über Hundert beträgt, ausser man glüht zu stark oder gar auf dem Gebläse, wodurch dann der Fehler mehr als ausgeglichen wird.

G. Die Bestimmung des Gesammtsauerstoffes.

Hampe[1] empfiehlt das Kupfer in Form von Feilspänen zuerst durch den Magnet von Eisentheilchen zu befreien, in verdünnter Kalilauge zu kochen, dann auszuwaschen und rasch zu trocknen und zieht dieses Verfahren dem Auskochen mit reinem Alkohol und Äther vor, »weil diese nicht so kräftig wirken«.

Ich habe nun die Beobachtung gemacht, dass die Feilspäne beim Kochen mit Kalilauge ebenso wie, wenn auch in weit geringerem Masse, beim Kochen mit reinem Alkohol ihre helle Farbe verlieren und ein mattes Rothbraun annehmen, was eine oberflächliche Oxydation anzeigt. Sehr deutlich ist dies zu sehen, wenn dünne, blanke Blechschnitzel so behandelt und dann mit nichtgekochten verglichen werden. Auch zeigt die genaue Beobachtung der Feilspäne, dass viele derselben in Folge der starken Erhitzung beim Feilen bunt angelaufen sind.

Ausser Kalilauge und Alkohol wurde von mir auch verdünnte Schwefelsäure zum Beizen verwendet, da auf diese Weise leicht eine rein metallische Oberfläche erhalten wird.

Um den Einfluss dieser verschiedenen Behandlungsweisen auf das Resultat zu erfahren, habe ich Theile von demselben Stück Kupfer in Feilspäne, dünne Blechschnitzel und 4—5 *mm* dicke längliche Stückchen verwandelt und auf verschiedene Art behandelt. In nachstehender Tabelle sind die jeweiligen Behandlungsweisen und Resultate zusammengestellt.

Früher will ich noch Einiges über den Apparat erwähnen. Zuerst hatte ich ihn, so wie Hampe angegeben hat, zusammengestellt, das Wasserstoffgas und die Kohlensäure auf dieselbe Weise gereinigt und eine Kugelröhre für das Kupfer angewendet, bin aber später zu mehreren wesentlichen Änderungen gelangt.

Beim Arbeiten mit vier Waschflaschen und zwei Peligot ist es nicht zu vermeiden, dass das Gas stossweise durch-

[1] Zeitschr. für analyt. Chemie, 13, 202.

Digitized by Google

strömt. Daher verwendete ich später nur eine Waschflasche, gefüllt mit Kalilauge und einigen Grammen Permanganat, und eine Chlorcalciumröhre zum Trocknen. Eine Bleikaliwaschflasche ist überflüssig, da, selbst als ich das Gas zuerst durch starkes Schwefelwasserstoffwasser in starkem Strome streichen liess, vorgelegtes feuchtes Bleipapier keine Spur einer Reaction zeigte.

Spuren von Arsen- und Antimonwasserstoff werden dadurch aber nicht vollkommen entfernt.

Ein Kohlensäureapparat ist nur dann zur Controle nöthig, wenn das Kupfer nur in Form von Feilspänen angewendet werden kann oder bereits Blech vorhanden ist, da dieses manchmal schiefrig ist und trotz aller Reinigung Fett zurückhalten kann, was sich dann durch einen merkbaren Gewichtsverlust kundgibt.

Die Kugelröhre sei 25 *cm* lang, habe 10—12 *mm* im Lichten und sei nicht zu schwach im Glase. Die Kugel habe etwa 5 *cm* im Durchmesser. Ein Ende der Röhre sei verjüngt, um sie mit den Peligot leicht verbinden zu können und zugleich etwas länger, damit kein Verlust an dem leichtflüchtigen Arsen stattfinden kann.

Für die blosse Bestimmung des Sauerstoffes ziehe ich aber vor, eine einfache Röhre und ein grösseres Schiffchen zu verwenden, das mindestens 3, besser 5—10 *g* Kupfer fasst. Eine grössere Menge zu verwenden, hat, falls die Wage empfindlich genug ist, keinen Zweck, da die Resultate in erster Linie von der vollkommenen Reinigung der Oberfläche abhängen und diese sich bei geringerer Menge leichter überwachen lässt. Die Kugelröhre wendet man besser bei der gesonderten Bestimmung des Antimons und Arsens an, was ich später besprechen werde.

Über die Wägung möchte ich bemerken, dass von den drei gebräuchlichen Verfahren das bequemste ist, das Kupfer selbst vorher und nachher zu wägen, da die geringe Menge des sich verflüchtigenden Antimons und Arsens keinen Einfluss auf das Resultat ausübt, gegebenenfalls berücksichtigt werden kann. Bei Feilspänen ist aber diese Methode nicht anwendbar, da einige leicht am Glase festschmelzen. Das entstandene

Digitized by Google

Wasser aufzufangen und zu wägen, ist minder empfehlenswerth, da es den Apparat complicirt, wenn man sicher luftfreies Wasserstoffgas verwenden will, sonst aber, namentlich bei geringer Kupfermenge, die Resultate dadurch bedeutend beeinflusst werden. Die Kugelröhre sammt Kupfer vorher und nachher zu wägen, halte ich für die schlechteste Methode, da kein Glas für längere Zeit ohne Gewichtsverlust die Glühhitze verträgt (die Differenz betrug bei meinen Versuchen im Durchschnitt 5 *mg*). Daher werden die Resultate merklich beeinträchtigt.

Zu den folgenden Bestimmungen wurde ein Mansfelder Raffinadekupfer verwendet, dessen Analyse am Schlusse dieser Arbeit angeführt ist, theilweise in Form von Feilspänen, Blech von 0·15—0·22 *mm* Dicke und Stückchen von 4—5 *mm* Durchmesser.

Die Resultate, deren Richtigkeit dort, wo es anging, auch durch directe Wägung des Kupfers selbst festgestellt wurde, sind folgende:

Form des Kupfers	Art der Reinigung	Art der Wägung	Procente Sauerstoff
1. Feilspäne	Von Eisen durch den Magnet befreit, mit verdünnter Kalilauge (10 Tropfen 1 : 1 auf 200 cm^3 Wasser) 5 Minuten gekocht, ausgewaschen und rasch getrocknet. Doch wurde das Schmiermittel spurweise nicht entfernt	Mitsammt der Kugelröhre	0·123
2. Blech	Ebenso behandelt, dann mit Alkohol (95%) abgewaschen und rasch unter Blasen getrocknet. Das Schmiermittel wurde spurweise nicht entfernt	Mitsammt der Kugelröhre	0·0929
3. Blech	Zuerst mit kochendem Alkohol entfettet, dann einen Augenblick mit verdünnter Schwefelsäure (1 Tropfen auf 100 cm^3) gebeizt, mit Alkohol gewaschen und rasch	Mitsammt der Kugelröhre	0·0822

Digitized by Google

Form des Kupfers	Art der Reinigung	Art der Wägung	Procente Sauerstoff
	unter Blasen getrocknet. Durch den Geruch konnte noch eine Spur brenzlicher Öle wahrgenommen werden		
4. Blech	Zuerst mit Alkohol entfettet, dann dreimal zuerst mit frischer, verdünnter Schwefelsäure (2 Tropfen auf 100 cm^3) gebeizt und dann mit Alkohol gekocht, darauf wieder mit Schwefelsäure derselben Verdünnung gebeizt, mit kaltem Alkohol abgewaschen und rasch unter Blasen getrocknet	Mitsammt der Kugelröhre	0·0702
5. Blech	Zuerst mit Alkohol entfettet, dann mit verdünnter Schwefelsäure (2 Tropfen auf 100 cm^3 Wasser) einen Augenblick gebeizt, mit Alkohol und Sand abgerieben. Wird aber doch später etwas matt.	Mitsammt der Kugelröhre. Das Kupfer allein	0·0712 0·0686
6. Stückchen	Blank gefeilt, einmal mit Alkohol aufgekocht, dann mit kaltem abgewaschen, mit einem Tuch blank gerieben und getrocknet	Das Kupfer allein	0·0612
7. Blech	Mit Chloroform entfettet, mit Seesand trocken blank gerieben	Im Schiffchen	0·049

Nr. 1 gab also das höchste Resultat. Daraus folgt, dass es falsch ist, Kupfer in Form von Feilspänen mit Kalilauge zu kochen, da sonst der Sauerstoffgehalt doppelt so gross gefunden wird als bei bloss mechanisch geputztem Kupfer. Ich habe absichtlich nur eine sehr schwache Lauge verwendet, um eine geringere chemische Einwirkung zu erzielen.

Aus Nr. 2 folgt, dass bei Blech in Folge der geringeren Oberfläche der Fehler geringer wird.

Aus Nr. 3 und Nr. 4 folgt, dass die zu vermuthende lösende Wirkung der Säure auf das Kupferoxydul durch die dadurch

Digitized by Google

hervorgebrachte vermehrte Oxydationsfähigkeit der Oberfläche mehr als ausgeglichen wird.

Aus Nr. 5 folgt, dass auch Abreiben der mit Säure gebeizten Oberfläche mit Sand die Neigung zur Oxydation nicht ganz beheben kann, somit Beizen durch Säure eher einen positiven Fehler als einen von vornherein vermutheten negativen bewirkt.

Aus Nr. 6 und Nr. 7 folgt, dass die Resultate am niedersten sind, wenn das Kupfer ohne jede chemische Einwirkung mechanisch blank gerieben wird, sei es mit oder ohne Sand. Die Differenz dieser beiden Bestimmungen von 0·012% erklärt sich theilweise wohl durch die Unmöglichkeit, ein wirkliches Durchschnittsmuster bei einem so wechselnden Gehalt an Sauerstoff zu erhalten, da einfach Theile eines Kupferstückes in Blech, in kleine Stückchen und in Feilspäne verwandelt wurden, anderentheils durch die bei so kleinen Differenzen nicht zu umgehenden Fehler der Wägung.

Hier will ich noch Einiges über die angeführte Reinigung des Kupfers sagen. Man verfährt am besten so: Kupferblech zerschneidet man in Stücke von etwa 6—8 *mm* im Quadrat, Stücke in kleinere von etwa 4—6 *mm* Durchmesser und 10 bis 20 *mm* Länge, entfettet sie mit Benzol oder Chloroform, bringt sie auf ein Tuch, schüttet etwa dieselbe Menge Seesand hinzu (bei Stücken genügt auch das Blankfeilen und Entfetten), bildet einen Beutel und reibt so lange drehend auf der Innenfläche der Hand hin und her, bis das Kupfer vollends blank ist, was nach 2—3 Minuten eintritt. Dann entfernt man den Sand, reibt einigemale mit frischem, entfernt ihn wieder vollkommen durch Sieben und Abreiben im Tuche und wägt das Kupfer. Trocknen bei 100° C. ist überflüssig, sogar schädlich. Es muss auf diese Art gereinigt vollkommen blank sein und einen matten Glanz besitzen.

Alle in der vorhergehenden Tabelle gefundenen Werthe sind gefunden durch Glühen des Kupfers während einer Viertelstunde, so wie Hampe es vorschreibt, und Controliren des Gewichtes nach einer weiteren Viertelstunde. Thatsächlich sieht man auch deutlich, dass zwar bei beginnender Gluth sich Wassertröpfchen im Rohre condensiren, später aber jede Ein-

Digitized by Google

wirkung scheinbar aufhört, so dass man versucht wäre zu glauben, es sei die Reduction vollendet und das Gewicht constant. In Wirklichkeit ist dies aber nicht der Fall und der Gewichtsverlust dauert durch Stunden hindurch an, wird immer geringer, bis er unmerklich wird.

Hier muss ich bemerken, dass dieser Gewichtsverlust durchaus nicht sichergestellt werden kann, wenn man das Kupfer sammt der Röhre wägt, da diese gleichfalls leichter wird. Da also Feilspäne nicht angewendet werden können (ich habe ein Schiffchen erst später zu verwenden begonnen), so musste ich das Kupfer in Blech und in Stücken wägen, hiebei aber, namentlich im letzten Falle, auf den Einwand gefasst sein, dass es ganz natürlich sei, dass dicke Stücke von Wasserstoff schwerer reducirt werden, als dünne. Indessen ist dies nicht in solchem Maasse der Fall.

Die Gründe sind folgende. Das Blech hatte bloss eine Dicke von 0·15—0·22 *mm*, hatte demgemäss kaum einen grösseren Querschnitt als die Feilspäne. Ich konnte keineswegs bemerken, dass die vollkommene Reduction beim Blech unter gleichen Umständen wesentlich schneller ging als bei den Stücken, trotzdem der Durchmesser der Stücke 20—40mal so gross war. Ausserdem war der grösste Theil des Antimons und Arsens und auch des Schwefels (worüber später Näheres) bereits nach der ersten halben Stunde verflüchtigt; warum sollte dann gerade der Wasserstoff und der entstandene Wasserdampf das Kupfer nicht durchdringen können, ist es ja doch nach dem Glühen vollkommen porös und zerbrechlich?

Ein Theil des Sauerstoffes ist also schwerer reducirbar, vermuthlich jener, der nicht an Kupfer gebunden ist. Ausserdem hätte die Menge des später sich verflüchtigenden Antimons, Arsens und Schwefels diese fortwährende Abnahme nicht erklären können. Einen Beweis für diese Ansicht sehe ich auch darin, dass gerade das Kupfer Nr. 4 der folgenden Tabelle, welches unter allen von mir untersuchten Sorten den grössten Antimon- und den grössten Nickelgehalt — gegen 0·3% — hatte, auffallend längere Zeit zur Reduction brauchte als das Mansfelder Kupfer Nr. 3, trotzdem die Stücke gleiche Grösse hatten.

Digitized by Google

Um diese Verhältnisse näher zu kennzeichnen, will ich im Nachstehenden die Resultate anführen; Nr. 1, 2, 3 ist dasselbe Mansfelder Kupfer, von dem die Zahlen der vorigen Tabelle gewonnen wurden. Nr. 4 ein Wallarookupfer.

	Nach dem Glühen durch					
	1/4 Stunde	1/2 Stunde	3/4 Stunden	1 1/4 Stunden	1 1/2 Stunden	1 3/4 Stunden
1. Blech	0·049	—	—	—	0·053	—
2. Blech	0·021	0·035	0·045	0·047	—	0·052
3. Stücke....	0·058	0·061	—	—	0·067	—
	1/4 Stunde	1/2 Stunde	1 1/4 Stunden	2 1/4 Stunden	3 1/4 Stunden	
4. Stücke....	0·060	0·083	0·116	0·124	0·131	—

Ferner habe ich versucht, durch kurzes, gelindes Glühen zuerst das Kupferoxydul zu reduciren, um so dessen Menge zu bestimmen, da, wie sich zeigen wird, die Silbernitratmethode bei Raffinadekupfern versagt, und dann erst stärker erhitzt. Indessen ohne Erfolg. Es ergibt sich keine deutliche Grenze.

	Nach dem Glühen durch				
	10 Minuten			1 Stunde	2 1/2 Stunden
5. Blech ...	0·017			0·057	0·058
	3 Minuten	6 Minuten	10 Minuten	1 Stunde	2 Stunden
6. Blech ...	0·015	0·028	0·043	0·054	—

Es ist also nothwendig, dünnes Blech in der Kugelröhre wenigstens eine Stunde zum deutlichen Glühen zu erhitzen, Stückchen wenigstens zwei Stunden und nochmals nach einer weiteren halben oder ganzen Stunde zu controliren. In einfachen Röhren mit Schiffchen dauert es weniger lange, da man leicht höher erhitzen kann. Pufahl[1] schreibt auch eine Stunde vor.

[1] Zeitschr. für analyt. Chemie, Ref. 25, 258.

Digitized by Google

Bei beiden Verfahren hatte ich übrigens, um eine höhere, gleichmässigere Temperatur zu erzielen, eine Asbesthülle ober den Röhren angewendet.

Um zu sehen, ob das Abreiben mit Alkohol und Sand vielleicht eine merkbare reducirende Wirkung auf das Oxydul ausübt in Folge der Bildung von Aldehyd, habe ich bei Gelegenheit der Untersuchung einer anderen Kupfersorte folgende zwei Bestimmungen gemacht: Dünnes Blech wurde in Stückchen von etwa 6 *mm* im Quadrat zerschnitten, gemischt, mit Chloroform entfettet und

a) mit Alkohol und Sand längere Zeit abgerieben, eine Viertelstunde liegen gelassen und wieder abgerieben. Gewichtsverlust 0·054%. Bis zum constanten Gewicht erhitzt.

b) Mit Sand trocken abgerieben. Gewichtsverlust 0·058%. Ebenfalls bis zum constanten Gewicht im Wasserstoffstrome erhitzt.

Demnach übt die Behandlung mit Alkohol keinen merkbaren Einfluss aus.

Alle in den Tabellen gegebenen Werthe sind ohne Berücksichtigung der geringen sich verflüchtigenden Mengen Antimon, Arsen, Schwefel und Blei berechnet.

Ich habe auch versucht, Kupfer in Form eines gehämmerten Bleches anzuwenden von ungefähr 2 *mm* Dicke und dasselbe durch Abreiben mit Seesand und Alkohol gereinigt, da ich hoffte, dadurch einestheils die Sauerstoffbestimmung abzukürzen, anderntheils auch leichter eine Durchschnittsprobe herstellen konnte. Doch war es nicht möglich, den Sand bis auf die letzten Spuren zu entfernen, so dass die Analyse des unlöslichen Rückstandes dadurch unmöglich wurde. Für die Bestimmung des Sauerstoffes, des Schwefels, des Antimons und Arsens ist dieses Verfahren aber ohne Nachtheil.

H. Versuch der Reduction durch Kohlenoxydgas.

Um zu sehen, ob durch die Anwendung eines anderen reducirenden Gases statt Wasserstoff eine deutliche Scheidung der Reduction in zwei Abschnitte eintrete, habe ich eine Kupfersorte zuerst in Kohlenoxydgas reducirt. Die Resultate waren

Digitized by Google

ohne Berücksichtigung der äusserst geringen Schwefelmengen und der Spur Antimon und Arsen folgende:

9·8767 *g* mit Alkohol und Sand blankgeriebenes, 1 *mm* dickes Kupferblech wurden im Schiffchen gewogen und das Gewicht im Kohlensäurestrom bestätigt. Dann wurde durch je eine halbe Stunde im Strome von reinem, trockenen Kohlenoxyd zur Rothgluth erhitzt. Die Gewichte nahmen gegen den Anfangswerth ab um 0·016, 0·029, 0·040, 0·045, 0·051%.

Da sich also zeigte, dass die Reduction zwar langsamer werde, aber keineswegs vollkommen aufhöre (was übrigens vielleicht durch das aus Spuren Wasserdampf entstandene Wasserstoffgas erklärt werden kann), so habe ich die Reduction mit Wasserstoff vollendet und nach einer halben Stunde 0·115%, nach einer weiteren halben Stunde 0·117% Gewichtsverlust erhalten. Der Schwefel hatte sich aber fast ganz schon im Kohlenoxydgas verflüchtigt, Antimon und Arsen aber nur zum kleineren Theil.

Es gelingt also nicht, auf diese Weise scharf die Gesammtmenge Sauerstoff in zwei deutlich durch die verschiedene Reductionsfähigkeit getrennte Theile zu zerlegen, um so einen Schluss auf die Verbindungsform zu ziehen.

I. Über die Bestimmung des Kupferoxyduls.

Da sich gezeigt hatte, wie sehr das Kupfer zur Oxydation geneigt ist, wenn seine Oberfläche durch Chemikalien angegriffen ist, vermuthete ich, dass auch bei der Einwirkung von Silbernitrat zur Oxydulbestimmung zu hohe Werthe erhalten werden.

Daher machte ich zuerst den Versuch, ausgekochtes Wasser in eine mit gut schliessendem Glasstopfen versehene Flasche heiss einzufüllen, einige mit stark verdünnter Schwefelsäure gebeizte Kupferblechschnitzel hineinzuwerfen, sofort zu verschliessen und mit Paraffin zu verkitten. Schon am nächsten Tage zeigten sich an mehreren Stellen braune Flecken und auch sonst war das Kupfer nicht mehr blank. Macht man denselben Versuch unter Luftzutritt, so resultiren sogar schwarze Oxydstellen.

Wirkt also schon möglichst luftfreies Wasser an und für sich sichtbar auf Kupfer ein, so ist zu erwarten, dass die

Digitized by Google

Einwirkung bei Gegenwart von Salzen noch viel bedeutender ist. Wie schon Hampe,[1] wenngleich nur bei concentrirterer Lösung, beobachtet hat, wirkt Kupfer auf Kupfernitratlösung ein unter Bildung eines basischen Salzes, zugleich entwickeln sich Stickoxyde. Desshalb gab sowohl dieser Forscher, als auch andere an, man solle eine genügende Verdünnung anwenden und jede Erwärmung vermeiden. Indessen wird hiedurch der Fehler nicht vermieden, sondern nur kleiner. Hampe gibt den positiven Fehler zu etwa 0·01% des Sauerstoffgehaltes, zu etwa 0·09% des Oxydulgehaltes an.

In der That konnte ich, da ich die Einwirkung auch in luftverdünntem Raume vor sich gehen liess, deutlich die fortwährende Entwicklung grosser Gasblasen beobachten. Ferner machte ich, um die Grösse des Fehlers festzustellen, einen Gegenversuch mit durch Wasserstoff vollkommen reducirtem Kupfer. Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate. Die Berechnung geschah nach Hampe. Nach Dewey[2] würden die Resultate etwa zwei Drittel der angegebenen sein.

Je 6 *g* Kupfer in sehr dünnem Blech, mit Alkohol und Sand abgerieben, das auch zur Sauerstoffbestimmung diente (es enthielt 0·052—0·068%), wurden in eine Lösung von 33 *g* Silbernitrat in 700 *g* Wasser geschüttet und wie folgt verfahren:

1. Das Kupfer wurde in die Lösung des Silbernitrates geschüttet und nur wenig umgerührt, so dass der Silberniederschlag ziemlich grob wurde.

Resultat: 0·870% Cu_2O, entsprechend 0·097% O.

2. Die Lösung des Silbernitrates wurde unter der Luftpumpe von Luft befreit, dann das Kupfer hineingeschüttet und wieder unter die Glocke in den luftverdünnten Raum gebracht. Zur Absorption der letzten Mengen Sauerstoff diente eine Schale mit alkalischer Pyrogallussäurelösung.

Resultat: 0·868% Cu_2O, entsprechend 0·097% O.

3. Genau nach Hampe unter beständigem Umrühren an der Luft bis zur Lösung des Kupfers und 24stündigem Stehenlassen.

Resultat: 0·898% Cu_2O, entsprechend 0·100% O.

[1] Zeitschr. für analyt. Chemie, 13, 197.

[2] Zeitschr. für analyt. Chemie, 30, 345.

Digitized by Google

4. Das Kupfer wurde zuerst mit Wasserstoff vollkommen reducirt und in die von Luft befreite Lösung des Silbernitrates geschüttet, die unter der Glocke der Luftpumpe über alkalische Gerbsäurelösung gestellt wurde.

Resultat: 0·270% Cu_2O, entsprechend 0·0302% O.

5. Wie Nr. 3, jedoch mit vollkommen reducirtem Kupfer und bei der Temperatur von 5—8° C.

Resultat: 0·468% Cu_2O, entsprechend 0·052% O.

Aus den erhaltenen Resultaten folgt, dass bei dieser Methode Zahlen erhalten werden, die viel zu hoch sind und sogar diejenige des Gesammtsauerstoffes übertreffen, selbst in dem Falle, als die Berechnung von Dewey angewendet wird. Dies erhellt namentlich auch Versuch 4, bei welchem die Hälfte des überhaupt vorhanden gewesenen Sauerstoffes gefunden wurde. Würde die Berechnung von Dewey angewendet werden, so ergäbe sich in letzterem Falle etwa 0·02% O, also ein Drittel des Gesammtsauerstoffes als Fehler. Selbst in dem Falle, dass man immer eine Gegenprobe mit demselben Kupfer machen würde, das vorher in Wasserstoff reducirt wurde, ergeben sich nach Hampe's Berechnung zu hohe Werthe; denn nach den obigen Zahlen ist 0·097—0·03% = 0·067%, nach Dewey etwa 0·045%, im ersten Falle mehr Sauerstoff, als überhaupt vorhanden war, im zweiten nahezu so viel. Es hat aber keinen praktischen Werth, solche Differenzbestimmungen zu machen in Folge der relativ grossen Ungenauigkeit der einzelnen Bestimmungen und der noch immer nicht unzweifelhaft festgestellten Art der Berechnung.

Aus Nr. 5 ist zu entnehmen, dass selbst bei niedrigerer Temperatur der Fehler beim Arbeiten an freier Luft $^5/_6$ der Gesammtmenge des Sauerstoffes betrug (nach Dewey $^5/_9$).

Für die Praxis ergibt sich demnach die Unbrauchbarkeit der Silbernitratmethode zur Bestimmung des Kupferoxydulgehaltes im Raffinadekupfer. Bloss für an Oxydul sehr reiche Rohkupfer mag man auf diese Methode wieder zurückkommen, da dann der Fehler verhältnissmässig klein wird, vorausgesetzt, dass durch spätere Untersuchungen die richtige Formel zur

Digitized by Google

Berechnung des Oxyduls aus dem im Rückstande hinterbliebenen Kupfer gefunden wird.

Die Verbindungsform von Eisen, Nickel und Kobalt habe ich nicht untersucht, da bei einem so grossen Fehler in der Oxydulbestimmung voraussichtlich bei diesen Körpern ähnliche Ungenauigkeiten zu erwarten wären, ja noch grössere, da die Menge dieser Körper viel geringer ist als die des Oxyduls. Bloss in Bezug auf das Blei stellte ich fest, dass es sich immer im Silberrückstand vorfand, während die Lösung vollkommen frei davon war.

K. Über die Bestimmung des Bleies.

Fällt man das Blei als Sulfat durch Eindampfen der salpetersauren Kupferlösung mit Schwefelsäure und wägt den Rückstand, der beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure bleibt, so erhält man, da alle Verunreinigungen, namentlich auch Kieselsäure und Wismuth mit ausfallen, zu hohe Zahlen. Daher wird empfohlen,[1] das geglühte Sulfat mit weinsaurem Ammon auszuziehen und das Unlösliche vom Sulfat abzurechnen. Es ist klar, dass diese Differenzmethode zwar bei Gegenwart von viel Blei genügend genau ist, nicht aber, wenn nur wenig vorhanden ist und die Verunreinigungen die Menge desselben bedeutend überwiegen.

Eine in jedem Falle empfehlenswerthe Methode ist folgende. Man versetzt die kalte salpetersaure oder schwefelsaure Lösung — ich habe es bei beiden mit gutem Erfolge versucht — unter lebhaftem Umrühren mit wenig Schwefelwasserstoffwasser, so dass die ganze Flüssigkeit schwärzlich wird, aber der Niederschlag fein zertheilt bleibt, und fällt dadurch einige Hundertstel Gramm Kupfer aus. Der Niederschlag enthält alles Blei. Eine Wiederholung des Ausfällens hat mir in je zwei Fällen weder bei der salpetersauren, noch bei der schwefelsauren Lösung eine Spur Blei ergeben. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird filtrirt, der Niederschlag, ohne nachzuwaschen, in Salpetersäure gelöst etc. und endlich das Blei elektrolytisch bestimmt. Auf diese Weise konnte ich in einer Kupfersorte

[1] Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, II, 515.

Digitized by Google

noch 0·0003% Blei vollkommen scharf nachweisen, während die Ausfällung als Sulfat gar kein Resultat ergeben hatte.

Zugleich mit dem Blei fällt auch ein Theil des Antimons und Wismuths; ob alles, muss dahingestellt bleiben.

Das bei der Elektrolyse ausgeschiedene Kupfer, Wismuth etc. und die Lösung wurde wieder zur Hauptmenge dazugegeben.

L. Die Bestimmung von Antimon und Arsen

im Raffinadekupfer ist in Folge ihrer sehr geringen Menge kaum möglich oder gibt zu hohe Werthe wegen der unvermeidlichen Verunreinigungen, selbst wenn bis zu 500 *g* Kupfer verwendet wird. Anderseits sind gerade diese Analysen sehr wichtig für die Beurtheilung der Güte des Metalls. Desshalb suchte ich die Ausfällung aus der Lösung zu umgehen und benützte 50—100 *g* Metall in Form von kleinen Stückchen oder Blech und verfuhr damit wie bei der Sauerstoffbestimmung in der Kugelröhre. Wenn man nämlich etwa 2 Stunden die Masse in lebhafter Glühhitze erhält und das Rohr gelegentlich umdreht, so kann man sicher sein, alles überhaupt Flüchtige ausgetrieben und theilweise in Form eines Anfluges in der Röhre zu haben. Denn, wie ich mich überzeugt habe durch einen eingeschobenen Baumwollpfropf und durch die Untersuchung des Inhaltes der Vorlagen (wie schon Hampe[1] mit dem gleichen Resultate gethan hat) geht weder etwas verloren in Form von mitgerissenen kleinen Theilchen, noch auch ist in dem zurückgebliebenen Kupfer irgend eine nachweisbare Menge von flüchtigen Verunreinigungen zu finden. Herr Eduard Haschek hatte die Freundlichkeit, durch die photographische Aufnahme des ultravioletten Spectrums auf Antimon, den am schwersten flüchtigen der hier in Betracht kommenden Körper, zu prüfen, und fand es vollkommen frei davon. Ich hatte absichtlich eine Sorte Kupfer gewählt, die verhältnissmässig reich daran war und dieselben Stückchen dazu hergegeben, die auch zur Sauerstoffbestimmung gedient hatten (Nr. IV). Bei einer Kupfersorte, die bloss eine halbe Stunde in Wasserstoff geglüht war, liessen sich noch Spuren auf diese Art nachweisen.

[1] Zeitschr. für analyt. Chemie, 13, 204.

Digitized by Google

Um sich zu vergewissern, dass wirklich alles Antimon und Arsen verflüchtigt ist, kann man schliesslich auch das Kupfer in eine frische Röhre überfüllen und wieder eine halbe Stunde glühen. Man hat sich dann bloss davor zu hüten, einen Anflug von Blei für einen solchen von Antimon zu halten.

Somit halte ich diese Art, Antimon und Arsen quantitativ vom Kupfer zu trennen, für vollkommen berechtigt.

Der Vorgang hiebei ist folgender. Nachdem die Röhre mit dem annähernd gewogenen Kupferblech oder kleinen Stückchen gefüllt ist, leitet man reinen Wasserstoff durch und erhitzt dann bei langsamem Strome zum deutlichen Glühen durch mindestens 2 Stunden. Es ist hiezu ein grosser, mehrfacher Brenner nothwendig, dessen Flammen einen blauen, inneren Kegel besitzen müssen. Auch muss man durch eine Kappe aus Asbest den oberen Theil der Kugel vor Abkühlung schützen und gelegentlich umdrehen, um sicher alles Antimon und Arsen in die Röhre überzutreiben. Das entweichende Gas leitete ich durch zwei Peligot mit bromhaltiger Salzsäure, da in Folge der geringeren, zur Sauerstoffbestimmung im Schiffchen verwendeten Mengen Kupfer die Mengen des sich verflüchtigenden Schwefels zu einer Bestimmung nicht genügten, ich sie also bei dieser Gelegenheit machen musste.

Wenngleich das Verfahren soweit sehr einfach ist, so gestattete es doch nur eine genaue Schätzung des Arsens (wenn nämlich kein Zink vorhanden ist, was aber, wie ich glaube, in die Raffinadekupfer höchstens durch Verunreinigung beim Zerschneiden mit Scheeren etc. gelangt, so dass man sich vorher aufs Genaueste von der Reinheit der Oberfläche überzeugen muss). Bei den von mir untersuchten Sorten Kupfer wenigstens fand sich keine deutlich wägbare Menge Arsen vor, meist nur eine Spur eines Anfluges.

Der Antimonspiegel ist immer durch Blei verunreinigt und man ist gezwungen, es durch Schwefelnatrium davon zu trennen, um die Schätzung der Menge zu ermöglichen. Nur in einem Falle fand sich ein starker Anflug von etwa $0 \cdot 0004\,g$ vor, bei Anwendung von $15\,g$ Kupfer; sonst nur schwache Anflüge, auch bei Anwendung von über $50\,g$ Kupfer, so dass die Wägung ergebnisslos blieb. Letztere führte ich übrigens

Digitized by Google

dadurch aus, dass ich das die Spiegel enthaltende Stück der Röhre wog, dann mit einem Baumwollbausch die Spiegel herauswischte und wieder die leere Röhre wog.

Dass die Wägung selbst auf diese einfache Art resultatlos bleiben musste, ist dadurch begreiflich, dass 0·0006 *g* Antimon, auf dieselbe Art behandelt, einen zur Hälfte undurchsichtigen, mehr als einen Centimeter breiten ringförmigen Anflug gab, der deutlich krystallinische Structur zeigte.

Die gefundenen Mengen Antimon betrugen deshalb nur Zehntausendstel von Procenten.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch zuerst über die Bestimmung kleiner Mengen Antimon als antimonsaures Antimonoxyd einige Bemerkungen machen. Die Methode, das Antimon, durch Schwefelammonium gelöst, in eine Schale oder grösseren Tiegel zu bringen, abzudampfen, zu oxydiren und endlich zu glühen, gibt immer zu hohe Werthe in Folge der im Schwefelammonium enthaltenen fixen Alkalien, der Kieselsäure und des Kalkes. Um wenigstens die Alkalien, die Hauptverunreinigung, zu entfernen, spült man die bereits geglühte Schale mit kaltem Wasser aus — es geht kaum eine Spur Antimon in Lösung — und glüht nach dem Trocknen wieder. Es ist manchmal die Hälfte des Rückstandes in Lösung gegangen.

Diese von Bunsen stammende Methode ist von ihm verlassen worden, da das Tetroxyd in der Glühhitze nicht beständig sei und sich verflüchtige. Eine von O. Brunck[1] in jüngster Zeit veröffentlichte Arbeit hat aber bewiesen, dass nur dann das Tetroxyd unbeständig ist, falls reducirende Gase in den Tiegel gelangen können. Diese Ansicht kann ich nur bestätigen und empfehlen, den Tiegel mit durchbohrtem Deckel zu versehen und einen Luftstrom durchzuleiten, wodurch dann die Flüchtigkeit gänzlich behoben ist.

Die Bestimmung als Trisulfid im Gooch'schen Tiegel durch Erhitzen in Kohlensäure leidet dadurch, dass durch den Boden Sauerstoff eindringt und oxydirend wirkt. Bei grösseren Mengen ist immer ein kleiner Theil in Oxyde übergeführt, bei kleineren

[1] Zeitschr. für analyt. Chemie, 34, 171.

Digitized by Google

Mengen der grössere Theil. Man kann sich davon leicht überzeugen dadurch, dass man den erhitzten Niederschlag mit Weinsäure auszieht. Durch einige Tropfen Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser lässt sich dann leicht Antimon darin nachweisen. Ich habe deshalb erstens versucht, in Schwefelwasserstoff zu erhitzen. Wenn auch einerseits die Oxydation aufgehoben ist, so ist es anderseits erschwert, festzustellen, ob aller überschüssige Schwefel bereits verflüchtigt ist.

Deshalb habe ich die Erhitzung zuerst in Kohlensäure vorgenommen und dann nochmals in Schwefelwasserstoff erhitzt. Es liess sich dann durch Weinsäure nichts mehr ausziehen. Doch hat sich bei grösseren Antimonmengen kein merklicher Gewichtsunterschied ergeben.

Den möglicherweise berechtigten Einwand, es sei von Anfang an die später durch Weinsäure ausgezogene Antimonmenge als Oxyd vorhanden gewesen, habe ich dadurch zu entkräften gesucht, dass ich den bereits mit Weinsäure ausgezogenen erhitzten Niederschlag nochmals im Kohlensäurestrom schwach glühte. Es ging wieder die gleiche Menge Antimon in Oxyd über und konnte wieder mit Weinsäure ausgezogen werden.

M. Über die Verbindungsform des Schwefels.

Nach der ursprünglich von Hampe[1] geäusserten Ansicht ist der Schwefel im Raffinadekupfer in Form von schwefeliger Säure enthalten, da einerseits Schwefelkupfer sich im flüssigen Kupfer mit dem Kupferoxydul umsetzen würde, anderseits Schwefelkupfer nicht das Auftreten von Schwefelwasserstoff beim Erhitzen in Wasserstoff erklären könne. Es ist mir nicht bekannt, ob jemals versucht wurde, Schwefelkupfer, Kupferoxydul und Kupfer zusammenzuschmelzen. Aber wenn auch die beiden ersten Körper sich lebhaft umsetzen würden, wenn sie in grösserer Menge auf einander wirken, so wäre es immerhin denkbar, dass bei grosser Verdünnung durch metallisches

[1] Zeitschr. für analyt. Chemie, 13, 226.

Digitized by Google

Kupfer beide Körper neben einander existiren könnten. Der zweite Grund ist gegenwärtig hinfällig geworden, da durch viele Untersuchungen nachgewiesen ist, dass das Schwefelkupfer beim Glühen in Wasserstoff langsam zersetzt wird.

Hampe[1] hat nun in letzter Zeit nachgewiesen, dass durch die Chlormethode immer mehr Schwefel erhalten wird als durch die Chlorammonium-Kupferchloridmethode und dass dies also ein Beweis sei für die gleichzeitige Existenz von Sulfür und Oxydul.

Bei meinen Bestimmungen des Sauerstoff-, des Antimon- und Arsengehaltes im Raffinadekupfer habe ich nun die Beobachtung gemacht, dass, wenn man nach etwa $^1/_4$stündigem Glühen eine frische Vorlage verwendet, auch in dieser dann eine allerdings viel geringere Menge von Schwefelsäure sich findet. Auch bei nochmaligem Wechsel der Vorlage fand sich wieder eine Spur Schwefelsäure vor. Da aber, wie früher nachgewiesen, selbst das Antimon bei langem Glühen aus dem porös gewordenen Kupfer sich vollkommen verflüchtigt, so ist nicht einzusehen, warum das Schwefeldioxyd oder der daraus entstandene Schwefelwasserstoff sich nicht gleichzeitig mit dem Wasserdampf verflüchtigen soll.

Ich sehe dies als einen weiteren Beweis für die gleichzeitige Anwesenheit von Sulfür und Oxydul an.

N. Einfache, genaue Methode der Bestimmung des Kupfergehaltes.

Da in dem Raffinadekupfer höchstens sehr geringe Mengen von Wismuth, Gold, Zinn, Antimon und Arsen enthalten sind — ihre Menge lässt sich bei der Hauptanalyse bestimmen oder schätzen — Antimon und Arsen sich ausserdem aber beim Glühen in Wasserstoff verflüchtigen, so sind von den aus saurer Lösung fällbaren Metallen bloss Silber und Blei zu beachten. Dieser Umstand gestattet eine sehr wesentliche Vereinfachung der Bestimmung des Kupfergehaltes, die zugleich, da bloss zweimal filtrirt wird, ferner die Behandlung mit

[1] Chemiker-Zeitung, 9, 1334.

Digitized by Google

Schwefelalkalien entfällt, zuverlässigere Resultate gibt als der gewöhnlich eingeschlagene Weg. Denn es ist ausserdem zu berücksichtigen, dass die Fehlergrenze der Sulfürmethode, wie sich gezeigt hat, 0·03% betragen kann, sehr geringe Mengen von Verunreinigungen also keinen Einfluss ausüben.

Etwa 1·2—1·5 *g* Kupfer, womöglich eine Durchschnittsprobe, aus 10—20 und mehr entfetteten, gefeilten oder blank geputzten Stückchen bestehend, werden in einer bedeckten Schale in etwas verdünnter Salpetersäure in der Wärme gelöst, dann ein bis zwei Tropfen Salzsäure und etwas mehr als die zur Überführung in Sulfat nöthige Menge Schwefelsäure (etwa 2·5 *g*), die zuvor mit Wasser verdünnt wurde, dazugefügt und Alles eingedampft, bis die Salpetersäure verflüchtigt ist, darauf der aus dem unlöslichen Rückstand, Silberchlorid und Bleisulfat bestehende Niederschlag abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Die Lösung wird dann heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt u. s. w.

Es ist selbstverständlich, dass man auch mit einem aliquoten Theile der zur Hauptanalyse verwendeten Lösung ebenso verfahren kann.

Ganz abgesehen von der Ausfällung des Bleies darf man statt Schwefelsäure nicht Salzsäure verwenden, da letztere immer Verlust an Kupfer beim Glühen bewirkt.

Es ist aus Zeitersparniss sehr zu empfehlen, einen Porzellantrichter mit Siebboden zu verwenden, ein gewöhnliches, gewaschenes (nicht gehärtetes) Filter von etwa um 3 *cm* grösserem Durchmesser als der Siebboden mit Hilfe eines in den Trichter hineinpassenden, abgestumpften Holzkegels ringsherum in Falten zu legen und diese an die Wand anzudrücken.

Wenn der Niederschlag auf diese Art bei geringer Luftverdünnung abgesaugt wird, so dass das Durchreissen des Filters verhütet ist, so wird er in dünner Schichte erhalten, was das Auswaschen sehr beschleunigt. Ausserdem kann man durch Nachwaschen mit Alkohol das Trocknen sehr abkürzen. Dazu hebt man das Filter sammt Niederschlag mit einer Pincette heraus und bringt es auf ein Uhrglas in den Trockenkasten.

Digitized by Google

Dieses Verfahren lässt sich übrigens für die meisten Niederschläge anwenden und gewährt namentlich bei solchen, die das Filter leicht verstopfen, z. B. Eisen- oder Aluminiumoxydhydrat, eine bedeutende Ersparniss an Zeit.

O. Über die Bedeutung des Sauerstoffes im Raffinadekupfer.

Da ich vermuthete, dass der Sauerstoff, entgegengesetzt der meist geäusserten Ansicht, wenigstens bei Raffinadekupfern nur eine ganz untergeordnete Rolle spiele und nur desshalb im Kupfer belassen wird, weil es unmöglich ist, den Garprocess so zu leiten, dass gerade aller Sauerstoff verbraucht ist, aber noch keine Polgase absorbirt sind, so erhitzte ich kleine Stückchen eines »Hekla«-Kupfers in lebhaftem Wasserstoffstrom gerade zum Schmelzen, so dass die Bildung von Blasen ziemlich vermieden wurde. Das Kupfer zeigte nach dem Erkalten am unteren Theile eine auch nach dem Anfeilen bleibende, auffallend lichte Farbe, ähnlich wie die sehr lichten Messings. Am oberen Theile hatte es die bekannte violettrothe Farbe des bei starker Glühhitze mit Wasserstoff behandelten Kupfers, die von der oberflächlichen Bildung einer Kupfer—Wasserstoffverbindung herrührt. Es liess sich kalt ebenso walzen, wie das sauerstoffhaltige derselben Gattung und war ebenso widerstandsfest gegen Bruch wie dieses. Ich sehe dies als besten Beweis dafür an, dass nicht der Mangel an Sauerstoff es ist, der in gewissen Fällen ein Verarbeiten bei gewöhnlicher Temperatur verhindert, sondern die Absorption einer Menge Polgase, die nur bei Überhitzung des Kupfers und Mangel an Sauerstoff stattfinden kann. Im Momente des Erstarrens suchen die Gase zu entweichen und treiben dadurch das Kupfer blasig auf.

Das in Wasserstoff bloss geglühte, aber nicht geschmolzene Raffinadekupfer lässt sich, wenigstens scheinbar, gut walzen, doch verträgt es nicht die geringste Biegung, sondern bricht kurz ab.

P. Prüfung der elektrolytischen Kupferfällung.

Da es für mich von Interesse war, die Genauigkeit der elektrolytischen Methode zu kennen, so machte ich zwei Ver-

Digitized by Google

suche mit reinem elektrolytischen, in Wasserstoff ausgeglühten Kupfer. Dazu musste ich erst die Schwankungen des Gewichtes der Platinschalen unter verschiedenen Umständen feststellen, da dieselben durchaus nicht so gering sind, als allgemein angenommen wird.

I.

Platinschale, mit Asche geputzt, gewaschen, geglüht, heiss in den Hempel'schen Exsiccator gestellt, nach einer Stunde bei bereits aufgelegten Gewichten gewogen	36·5300 36·5290 36·5295
An freier Luft nahm das Gewicht zu bis	36·5316

II.

Platinschale, mit Asche geputzt, getrocknet, geglüht, nach dem völligen Erkalten gewogen bei bereits aufgelegten Gewichten	36·5333
Fünf Minuten an freier Luft	36·5365
Nimmt noch zu bis	36·5366
Nach nochmaligem Glühen einige Zeit auf 100° C. erhitzt, in den Hempel'schen Exsiccator gestellt und nach dem Erkalten bei bereits aufgelegten Gewichten gewogen	36·5348

Unter denselben Verhältnissen gab eine Platinschale von 48 *g* Gewicht eine Differenz von über 4 *mg*.

Bei 16stündigem Verweilen im Hempel'schen Exsiccator nahmen die lufttrockenen Schalen nur unbedeutend an Gewicht ab. So betrug die Differenz bei der Schale von 48 *g* Gewicht nur 0·2 *mg*, ebenfalls bei bereits aufgelegten Gewichten gewogen.

Nach dem Herumschwenken an freier Luft betrug die Gewichtsabnahme bis zu 0·5 *mg*.

Aus diesen Angaben ist zu ersehen, dass die Gewichtsunterschiede der Platinschalen von der zur Elektrolyse passenden Grösse selbst, unter verschiedenen Umständen bis zu 3 *mg* betragen können. Da es nicht möglich ist, die Schale sofort

Digitized by Google

nach dem Glühen zu wägen und diese nach dem Erkalten gleich wieder Feuchtigkeit an sich zieht, selbst im Exsiccator, da doch die Luft darinnen eine gewisse Zeit braucht, trocken zu werden, auch die Wägung mindestens 2 Minuten erfordert, während welcher Zeit das Gewicht nahezu das Maximum erreichen kann, so ist es für die Praxis vorzuziehen, gleich von vornherein die etwa 5 Minuten an der freien Luft gestandene Schale zu wägen.

Zur Prüfung der Genauigkeit der elektrolytischen Ausfällung wurden einmal 0·2040 *g*, ein anderesmal 1·3702 *g* in Wasserstoff ausgeglühtes, reines, elektrolytisches Kupfer verwendet, in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure grösstentheils durch Ammoniak abgestumpft und elektrolysirt. Zur Prüfung der vollständigen Ausfällung wurde die ablaufende Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt; sie blieb vollkommen ungefärbt.

Die Resultate schwankten, je nachdem die Platinschalen mit und ohne Kupfer unter gleichen oder verschiedenen Bedingungen gewogen wurden, in einem Falle zwischen 0·2038 *g* und 0·2062 *g*, im anderen Falle zwischen 1·3697 *g* und 1·3712 *g*, ohne das geringste, sofort nach dem Erkalten bei bereits aufgelegten Gewichten gefundene Gewicht zu berücksichtigen Hatte die Schale mit und ohne Kupfer 10 Minuten an der Luft gestanden, so betrug das Gewicht 0·2046 *g*, im anderen Falle, nachdem sie 15 Minuten an der freien Luft gestanden hatte, 1·3712 *g*.

Da der Vorgang, bei schon aufgelegten Gewichten zu wägen, für die Praxis keinen Werth besitzt, die Schalen aber sofort wieder Feuchtigkeit anziehen, so muss thatsächlich die Schale mit und ohne Kupfer im lufttrockenen Zustande gewogen werden, und trotzdem wird noch etwas zu viel gefunden. Es erklärt sich dies dadurch, dass das angewandte elektrolytische Kupfer beim Glühen in Wasserstoff gegenüber dem bei 100° C. getrockneten Zustande an Gewicht abgenommen hat (z. B. nahm 1·3705 *g* ab auf 1·3702 *g*), durch die wiederholte elektrolytische Ausscheidung aber wieder in einen dem früheren ähnlichen Zustand gebracht wurde, d. h. wieder Feuchtigkeit enthielt.

Digitized by Google

Dass dies wirklich sich so verhält, bewies ich durch das schwache Glühen der mit dem Kupferniederschlage versehenen Schalen im Wasserstoffstrome. Zu diesem Zwecke bedeckte ich die Schalen durch einen Eisendeckel mit einem Loch, durch das ein Porzellanrohr das Gas in starkem Strome zuführte, und erhitzte über freier, hin- und herbewegter Flamme zur Rothgluth. Nach dem Erkalten wurde gewogen. Die Resultate schwankten in einem Falle zwischen 0·2036 *g* und 0·2060 *g*, im anderen Falle zwischen 1·3706 *g* und 1·3701 *g*. Wurde in beiden Fällen das lufttrockene Gewicht berücksichtigt, so ergab sich in dem einen Falle 0·2043 *g*, im anderen 1·3701 *g*, also nahezu das Gewicht, von dem ausgegangen wurde.

Ausser bei den hier angeführten Proben habe ich mich auch bei einer Anzahl von Analysen durch das Erhitzen des Kupferniederschlages in Wasserstoff davon überzeugt, dass thatsächlich in den meisten Fällen, aber nicht in allen, eine ähnliche Abnahme des Gewichtes eintritt. Auch sieht man häufig nach dem Glühen, namentlich bei grösserer Dicke des Kupfers, dass es blasig aufgetrieben ist, was darauf hindeutet, dass Wassertröpfchen eingeschlossen waren.

Ein grosser Übelstand bei diesem Glühen in Wasserstoff ist aber, dass sich das Platin oberflächlich mit Kupfer legirt und schwer wieder rein zu bekommen ist. Am besten gelingt dies dadurch, dass man zuerst, nach Lösung des Kupfers in Salpetersäure, die Schale auswäscht, trocknet, an der Luft glüht, wodurch das Kupfer oxydirt wird, dann mit Salzsäure ausschwenkt, auswäscht, wieder glüht u. s. w., und endlich zur Entfernung der letzten Spuren Kupfer mit einigen Tropfen Salzsäure in der glühenden Schale das Leidenfrost'sche Phänomen erzeugt, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr gelb färbt, das Kupfer also fast ganz verflüchtigt ist.

Wenn also auch die elektrolytische Methode bei Anwendung von reinem Kupfer anscheinend bessere Resultate erhalten lässt, und noch dazu auf einfachere Weise als die Sulfürmethode, so ist erstere trotzdem nicht brauchbar, wenn es sich darum handelt, in einem Raffinadekupfer den Kupfergehalt zu bestimmen. Wendet man auch eine nur geringe Menge freier Salpetersäure an, um die Mitausfällung anderer Metalle zu

Digitized by Google

hindern, so wird die vollkommene Ausfällung des Kupfers doch verhindert, mindestens aber sehr erschwert. Ausserdem fällt gegen Ende der Elektrolyse das Kupfer porös aus, oxydirt sich leicht beim Trocknen und hat auch nach dem Glühen in Wasserstoff und dem Verweilen an freier Luft grössere Neigung, Feuchtigkeit anzuziehen, so dass die Resultate unsicher und meist zu hoch sind.

Ich versuchte auch die Ausscheidung an einem Drahte, aber ohne besseren Erfolg.

Q. Schlussbemerkungen.

Wenn ich also schliesslich kurz den Einfluss dieser Erfahrungen auf das Resultat bei Kupferanalysen bespreche, so ergibt sich ein wesentlich höherer Kupfergehalt und ein wesentlich niedererer Sauerstoff-, Antimon- und Arsengehalt. Eine Zusammenstellung meiner Analyse von Mansfelder Kupfer I mit denen, die z. B. in Fischer's »Handbuch der chemischen Technologie« angeführt sind, II, wird dies deutlich machen.

	I	II
Kupfer:		
elektrolytisch in der Schale	99·91	
als Sulfür mit Correcturen	99·85	
Mittel	99·88	99·394—99·55
Silber: 0·012, 0·017	0·015	0·028— 0·030
Blei: (0·0012 als Sulfat), 0·0006, elektrolytisch	0·0006	0·048— 0·103
Eisen: 0·0057	0·0057	0·025— 0·132
Nickel+Cobalt: 0·0018, Nickel	0·0012	0·239— 0·275
Cobalt elektrolytisch 0·0006	0·0006	
Antimon und Arsen geschätzt	0·0002	
Schwefel, aus der Lösung des Kupfers gefällt	0·0014	
Sauerstoff: 0·052—0·067	0·060	
Metalle des unlöslichen Rückstandes zusammen	0·0007	
	99·9654	

Die in demselben Handbuche angeführte Analyse von Pufahl ergab:

Digitized by Google

Kupfer	99·491
Sauerstoff	0·145
Blei	0·038
Eisen	0·001
Silber	0·031
Gold	—
Schwefel	—
Arsen	0·072
Antimon	Spur
Summe	99·979

Ähnliche Unterschiede habe ich auch bei anderen Proben der besten Marken gefunden.

Die in Fresenius' »Anleitung zur quantitativen Analyse« abgedruckte Analyse eines Mansfelder Kupfers von Hampe kann, abgesehen von der Unrichtigkeit der Sauerstoff- und Kupferoxydulzahl, die beide nach dem früher Dargelegten viel zu hoch sind, durchaus nicht als Beispiel einer Analyse von Raffinadekupfer dienen, das Arsen beträgt 0·13%, das Antimon 0·09%! Solch ein Kupfer würde heutzutage bloss den Namen Rohkupfer beanspruchen können. In Folge dessen liessen sich auch die verschiedenen Zustände der Verunreinigungen leicht darstellen (angenommen, es wäre die Silbernitratmethode richtig). Geradezu unmöglich wird dies aber bei den von mir untersuchten Sorten, die ausser Silber, Eisen und Sauerstoff (in einem Falle auch Nickel) mehr oder weniger nur Spuren fremder Stoffe enthielten.

Da also die Silbernitratmethode für Raffinadekupfer unbrauchbar ist, die Auflösung in Salpetersäure und die Untersuchung des Rückstandes in Folge der lösenden Kraft der Säure über die Verbindungsform der meisten Verunreinigungen keinen Aufschluss gibt, so ist das Problem, die Constitution des Raffinadekupfers aufzuklären, noch immer nicht gelöst.

Digitized by Google

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

3 2044 093 295 871

Digitized by Google

Digitized by Google

3 2044 093 295 871

Digitized by Google

Digitized by Google